

# **Zum Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Michael Rommerskirchen**

aus Amersfoort

Köln 2001

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Meyer  
Prof. Dr. U. Ruschewitz

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis Mai 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Th. Kruck am Institut für anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer Prof. Dr. Th. Kruck, möchte ich für das interessante und anwendungsbezogene Thema, seine wertvolle fachliche und persönliche Unterstützung während dieser Arbeit, die eröffneten Erfahrungen sowie das mir in allen Belangen entgegengebrachte Vertrauen meinen herzlichen Dank aussprechen.



***In tiefer Dankbarkeit  
für meine Eltern  
und  
Anke***



## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
CVD	Chemical Vapor Deposition
e-	Elektrische Ladung
E	Elektrisches Feld
$E_0$	Normalpotential [V]
Et	Ethylrest
I	Stromstärke [A]
IR	Infrarot
iso-Prop.	Isopropylrest
Kap.	Kapitel
Konz.	Konzentration [ppm]
L	Ligand
min	Minute
Me	Methylrest
Ox.	Oxidation
R	Organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
p	Druck [mbar]
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
Red.	Reduktion
T	Temperatur, allgemein [°C]
Tab.	Tabelle
U	Spannung [V]
$U_{\text{RedOx}}$	Zersetzungsspannung [V]

## **Anmerkung zur Nomenklatur**

Zum leichteren Verständnis der vorliegenden Disertation werden folgende Begriffe definiert:

Ätzen	Ätzen wird als oxidativer Abbau der titanhaltigen Hartstoffschichten definiert. Dabei werden die Nitridionen des Titanitrids und Titanaluminium-nitrids zu elementaren Stickstoff oxidiert.
Titanlegierungen	Titanhaltige Hartstoffe, wie das Titanaluminium-nitrid, werden als Titanlegierungen bezeichnet.
Kathodisches Schutzpotential	Kathodisches Schutzpotential wird als ein Potential definiert, das an der Kathode einer Spannungsquelle anliegt und die Oxidation der Hartstoffschichten durch ein chemisches Oxidationsmittel unterbindet.



## Inhaltsverzeichnis

1	Titanlegierungen.....	6
1.1	Hartstoffe .....	6
1.2	Eigenschaften und Zusammensetzung.....	7
1.3	Elektrische Eigenschaften und Oxidierbarkeit von titanhaltigen Hartstoffen .....	10
1.4	Anwendungen von Titanlegierungen.....	14
1.5	Darstellung von titanhaltigen Hartstoffschichten .....	15
2	Hartmetalle .....	21
2.1	Eigenschaften und Zusammensetzung.....	21
2.2	Zerspanungsklassen der Hartmetalle .....	23
2.3	Beurteilungsstandards für die Entschichtung von Wendeschneidplatten.....	26
2.4	Elektrische Eigenschaften der Hartmetalle .....	28
3	Ätzen von Titanlegierungen.....	32
3.1	Einführende Bemerkungen.....	32
3.2	Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten .....	36
4	Ätzen in wässrigen Systemen.....	39
4.1	Einführende Bemerkungen.....	39
4.1.1	Oxidation des Titannitrids im wässrigem System.....	39
4.1.2	Oxidation des Aluminiumnitrids im wässrigen System .....	41
4.1.3	Oxidation der Hartmetallkomponenten im wässrigen System .....	42
4.2	Ätzen mit Wasserstoffperoxid im wässrigen System .....	45
4.2.1	Der Reaktionsmechanismus.....	45
4.2.2	Temperaturabhängigkeit der Ätzreaktion .....	46
4.2.3	Oxidation von TiN-Oberflächen mit Wasserstoffperoxid im wässrigem System.....	49

---

4.2.4	Ätzen von Titanaluminiumnitridoberflächen in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen	
	52	
4.3	Ätzen von Titannitridoberflächen mit Hilfe von Komplexbildnern .....	56
4.3.1	Einführende Bemerkungen.....	56
4.3.2	Ätzen mit Oxalaten als Komplexbildner .....	57
4.3.3	Infrarotspektroskopische Untersuchung der Ätzlösung .....	61
4.3.4	Ätzen mit Citronaten als Komplexbildner.....	63
4.4	Ätzen in einem wässrigen System mit kathodischem Schutzpotential.....	69
4.4.1	Einführende Bemerkungen.....	69
5	Ätzen in nicht wässrigen Systemen.....	103
5.1	Einführende Bemerkungen.....	103
5.2	Anodische Oxidation von Titannitrid in Acetonitril.....	104
5.3	Anodische Oxidation von Aluminiumnitrid in Acetonitril.....	105
5.4	Verwendung von Brom als Komplexbildner bei der anodischen Oxidation von Titannitrid in Acetonitril.....	109
5.5	Verwendung von Brom als Komplexbildner bei der anodischen Oxidation von Titanaluminiumnitrid in Acetonitril .....	110
5.6	Fazit der anodischen Oxidation in einem nicht wässrigen System.....	114
6	Rückgewinnung von Precursoren zur CVD-Abscheidung.....	116
6.1	Einführende Bemerkungen.....	116
6.2	Geeignete Precusoren zur CVD-Abscheidung von Titannitridschichten.....	117
6.3	Konzept des Kreislaufs zur Rückgewinnung von Titan.....	121
6.3.1	Tribromo( $\eta^5$ cyclopentadienyl)titan(IV).....	122
6.3.2	N,N',N'',N'''-Tetramethyloxamidin.....	123
6.4	Synthese des angetriebten Titannitridprecursors.....	124
6.5	Fazit zur Rückgewinnung von Precursoren zur CVD-Abscheidung .....	125
7	Experimenteller Teil .....	126
7.1	Bemerkungen zur Gliederung.....	126

---

7.2	Untersuchung der Oxidationswirkung von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf unbeschichtete Wendeschneidplatte.....	126
7.3	Untersuchung der Oxidationswirkung von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf TiN-beschichtete Wendeschneidplatte.....	127
7.4	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ätzreaktion.....	127
7.5	Oxidation von TiN mit Wasserstoffperoxid bei pH 8.....	128
7.6	Oxidation von TiAlN-Oberflächen in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen.....	128
7.7	Vergleichende Untersuchung zum oxidativen Abbau der Bindephase beim Ätzen von TiN- und TiAlN-Schichten. ....	129
7.8	Ätzen von Titannitridoberflächen mit Hilfe von Oxalaten.....	129
7.9	Ätzen von Titannitridoberflächen mit $\text{H}_2\text{O}_2$ und Citronaten als Komplexbildner.....	130
7.10	Vergleichende AAS-Messung zum Ätzen mit Oxalaten und Citronaten als Komplexbildner.....	130
7.11	Festlegen eines geeigneten Schutzpotentials .....	131
7.12	Ätzen von Titannitrid im wässrigen System mit kathodischen Schutzpotential .....	131
7.13	Vergleichende Messung für das Ätzen von TiAlN mit und ohne Schutzpotential .....	132
7.14	Ätzen von Titannitridbeschichtungen mit $\text{H}_2\text{O}_2$ , Oxalaten als Komplexbildnern und kathodischen Schutzpotential.....	132
7.15	Ätzen von Titanaluminiumnitridbeschichtungen mit $\text{H}_2\text{O}_2$ , Oxalaten als Komplexbildnern und kathodischen Schutzpotential.....	132
7.16	Anodische Oxidation von TiN .....	133
7.17	Vergleich zwischen der anodischen Oxidation im wässrigen und nicht wässrigen System.....	134
7.18	Anodische Oxidation unbeschichteter Wendeschneidplatten in Acetonitril mit Brom als Komplexbildner .....	134

---

7.19	Darstellung des Cyclopentadienyltitantribromid .....	134
7.20	Darstellung von N,N',N'',N'''-Tetramethyloxamidin.....	135
8	Zusammenfassung.....	134
9	Literaturverzeichnis .....	141
10	Kurzzusammenfassung .....	147
11	Abstract: .....	149

Die Elemente der vierten Nebengruppe des Periodensystems haben bei der Entwicklung neuartiger Werkstoffe eine entscheidende Rolle gespielt. Eine Legierung von Titan und Zirkonium mit den Elementen Aluminium, Vanadium, Chrom und Molybdän in der Zusammensetzung  $\text{Ti}_3\text{Al}_8\text{V}_6\text{Cr}_4\text{Zr}_4\text{Mo}$  ermöglichte die bahnbrechende Entwicklung eines sehr leichten, hochfesten und hitzebeständigen Werkstoffs für die Flugzeugindustrie.<sup>1,2</sup> Die Anwendungsmöglichkeiten von Titanverbindungen beschränken sich aber nicht nur auf die Werkstoffindustrie. So wird Titannitrid ( $\text{TiN}$ ) zur dekorativen Verzierung von Uhrgehäusen in der Schmuckindustrie oder in Verbindung mit Titanaluminiumnitrid ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ) als Diffusionssperrschicht bei der Konstruktion von neuartigen, hochleistungsfähigen Mikroelektronikchips eingesetzt.<sup>3,4</sup>

Heute liegen die Herausforderungen jedoch nicht mehr ausschließlich auf dem Gebiet der Entwicklung von neuen Materialien, sondern auch in der Anwendung dieser Werkstoffe. Hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten, reduzierter Verbrauchsmiteinsatz sowie Wartungsarmut sind wesentliche Anforderungen an moderne Produktionsanlagen, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu gewährleisten.<sup>5</sup> Neben der klassischen Werkzeugoptimierung, die sich hauptsächlich auf Konstruktionsverbesserungen bezieht, gewinnen die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Werkzeugoberflächen immer mehr an Bedeutung. Eine herausragende Rolle erfährt der Verschleißschutz, da der häufigste Grund für Stillstandzeiten der Produktionsanlagen Reparatur bzw. Austausch von verschlissenen Maschinenteilen ist.<sup>6,7</sup>

Als effektives Mittel zur Eindämmung von abrasivem Verschleiß, unerwünschtem Verkleben sowie chemischem Angriff hat sich die Beschichtung mit Hartstoffschichten etabliert.<sup>5</sup>

Schon seit längerer Zeit sind die Carbide und Nitride des Titans als besonders harte, extrem widerstandsfähige und gut gleitende Materialien bekannt<sup>8</sup>. Diese Eigenschaften prädestinieren diese Hartstoffe geradezu als Werkstoffmaterial für beanspruchte Maschinenteile, wie die Schneidkanten von Bohr- und Schneidwerkzeugen.<sup>8-10</sup> Die hohen Fertigungskosten und die extreme Spröde der titanhaltigen Hartstoffe haben ihre Anwendung als Werkstoff für die Massenherstellung von Werkzeugen lange Zeit verhindert.

Gelingt es die Hartstoffe als sehr dünne Schichten in Form einer Schutzschicht auf die Schneidkanten von Bohr- und Schneidwerkzeuge aufzubringen, so können die tribologischen Eigenschaften der Hartstoffe, wie Härte und extreme Abriebfestigkeit auf die Werkzeuge übertragen werden. Aufgrund der nur sehr dünnen Beschichtung bleibt die Zähigkeit des Grundmaterials, meistens sind dies Hartmetalle, erhalten.<sup>11,12</sup> Mit Hilfe dieser Technik erhält man innovative Werkzeuge, die eine wesentlich längere Lebensdauer als die konventionellen aufweisen. Neue Legierungen wie das Titanaluminiumnitrid ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x$ )N übertreffen in Bezug auf Oxidations- und Verschleißschutz die Ergebnisse, die man durch Beschichtungen mit Titannitrid bzw. konventionellen Metallegierungen wie dem Chromnitrid CrN erreicht, um ein Vielfaches.<sup>12,13</sup>

Das Beschichten von verschiedenen Werkzeugen mit Hartstoffschichten ist in der Industrie zu einem routinemäßigen Standardverfahren geworden.<sup>12,14,15</sup> Die gebräuchlichste Methode zur Beschichtung von Oberflächen ist das PAPVD-Verfahren (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition), bei dem die Metalle aus denen sich die Legierung zusammensetzt in einem Lichtbogen verdampft werden und sich innerhalb eines Plasmas auf dem kalten Substrat niederschlagen.<sup>12,16-20</sup> Das PAPVD-Verfahren eignet sich hauptsächlich für die großflächige, gleichmäßige Beschichtung von Oberflächen, die eine geringe Strukturierung aufweisen. Eine dreidimensionale Beschichtung ist mit dem PAPVD-Verfahren nicht zu realisieren.

Im Gegensatz zum PAPVD-Verfahren wird das CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) wegen seines ausgezeichneten Step Coverage und seiner besser kontrollierbaren Prozeßführung bevorzugt in der Halbleiterindustrie eingesetzt.<sup>21-24</sup> Ein Nachteil des CVD-Verfahrens ist der hohe apparative Aufwand und die Verwendung von speziell für die Erzeugung von dünnen Schichten entwickelten Precursoren, die aufwendig synthetisiert werden müssen. Für die Massenfertigung von Werkzeugen ist das CVD-Verfahren nicht geeignet, daher wird es hauptsächlich zur Herstellung von Mikroprozessoren in der Mikroelektronikindustrie angewendet.<sup>25</sup>

Eine Verbesserung des Chemical Vapor Deposition - Verfahrens stellt das PECVD-Verfahren (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) mit der zusätzlichen Verwendung eines Plasmas zum Abscheiden von Metall- und Hartstoffoberflächen dar. Mit dem Einsatz des Plasmas kommt es zu einer entscheidenden Absenkung der Prozeßtemperatur, da die Precursoren nicht mehr rein thermisch, sondern mit Hilfe des Plasmas zersetzt werden, bevor es zur Abscheidung der erwünschten Metallschicht auf der Oberfläche kommt.<sup>25-29</sup>

Die steigenden Kosten für die Fertigung und Entwicklung neuartiger Werkstoffe fordern aus ökonomischen Gründen ein gesteigertes Interesse an dem effizienten Einsatz dieser Materialien. Dabei steht das Recycling der Werkzeuge, die aus diesen teuren Materialien gefertigt werden, im Vordergrund.<sup>12</sup> Bis zum heutigen Zeitpunkt ist kein Verfahren in der Literatur bekannt, das es ermöglicht die Hartstoffbeschichtungen rückstandslos und selektiv von den Werkzeugoberflächen abzulösen, ohne das darunter befindliche Hartmetall partiell abzutragen oder in seiner Konsistenz zu verändern.<sup>30-33</sup>

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens zur gezielten Ablösung der Hartstoffschichten von den Oberflächen der Werkzeuge. Hierbei stand der Erhalt der Konsistenz des Grundmaterials in Bezug auf Abmessung und Zusammensetzung im Vordergrund.

In den letzten Jahrzehnten ist der Aspekt des Umweltschutzes immer mehr in den Mittelpunkt des ökonomischen Handelns getreten. Durch das Recycling der verwendeten Materialien und den Gebrauch von umweltverträglichen Verfahren lassen sich die Produktionskosten, die Belastungen für die Umwelt und der am Produktionsprozeß beteiligten Menschen erheblich reduzieren.

Daher war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Entwicklung eines Verfahrens anzustreben, das den Einsatz von Chemikalien auf ein Minimum beschränkt. Die verwendeten Materialien sollten umweltverträglich und biologisch abbaubar sein, um die Belastungen für die Abwasserentsorgungsanlagen in den Produktionsbetrieben und die Umwelt zu minimieren bzw. zu eliminieren.

Umweltbelastende Chemikalien, deren Verwendung für das zu entwickelnde Verfahren unerlässlich ist, sollten innerhalb des Prozesses recycelt oder rückstandslos verbraucht werden.

Eine Erweiterung der Aufgabenstellung stellt die Entwicklung eines Verfahrens dar, das die Wiedergewinnung der verwendeten Produkte aus den Abfallprodukten des Prozesses oder eine Rückführung der Materialien in den Produktionsprozeß in Form von veredelten Produkten, wie zum Beispiel Precursoren zur PACVD-Abscheidung, ermöglicht.

Die Synthese eines möglichen Single-Source-Precursors zur Abscheidung von dünnen titanhaltigen Hartstoffschichten unter Verwendung der Ligandenklasse der Oxamidine sollte angestrebt werden.

Zudem war es erforderlich einen apparativen Aufbau zu entwickeln, der ein reproduzierbares Entschichten der verschiedenen Werkzeugoberflächen ermöglicht. In systematischen Versuchsreihen sollten die optimalen Betriebsbedingungen für die Entschichtung von Hartstoffschichten festgelegt werden.



Für die Entwicklung des angestrebten Entschichtungsverfahrens werden folgende Schwerpunkte gesetzt:

- naßchemische Methoden
- elektrochemische Methoden
- Verwendung unterschiedlicher Lösemittel

Aus Kostengründen werden die Versuchsreihen an Wendeschneidplatten aus Hartmetall durchgeführt, die als Modelle für die in der Industrie verwendeten Werkzeuge fungieren. Die erzielten Ergebnisse der durchgeführten Ätzversuche an diesen Wendeschneidplatten sollten als Grundlage für eine eventuelle Übertragung auf industrielle Anwendungen dienen.

## B. Allgemeiner Teil

### 1 Titanlegierungen

#### 1.1 Hartstoffe

Hartstoffe sind Substanzen, die sich durch ihre außergewöhnliche Härte von 8-10 nach Mohs<sup>34</sup>, dies entspricht etwa 10000 Vickers Härte, gegenüber anderen Verbindungen auszeichnen.<sup>35,36</sup> Vergleichbar hohe Werte für die Härte des Materials erreicht nur der Diamant, der in der Lage ist, Fensterglas zu ritzen.

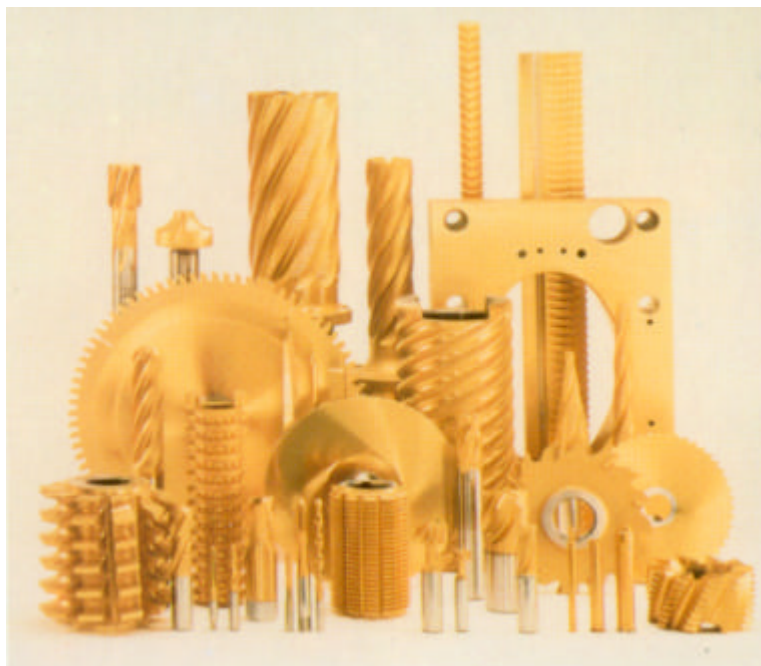


Abb.1: Anwendungsbeispiele für Hartstoffbeschichtungen.<sup>37</sup>

Diese außergewöhnliche Härte des Materials prädestiniert Hartstoffe geradezu als Schutzschicht gegen abrasiven Verschleiß für die Schneidkanten von Bohr- und Schneidwerkzeugen, die aus sehr teuren Materialien, wie Hartmetallen, gefertigt werden.<sup>12</sup>

Die härtesten bekannten Hartstoffe sind die binären Verbindungen der Elemente der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe des Periodensystems mit Stickstoff (Nitride), Kohlenstoff (Carbide), Silizium (Silicide) und Bor (Boride).<sup>14,15,38</sup>

Die heutzutage in der Industrie am häufigsten verwendeten Hartstoffe sind die Legierungen des Titans, wie das goldglänzende Titannitrid  $\text{TiN}$  oder das bläulich-violett glänzende Titanaluminiumnitrid  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ .<sup>39</sup> In Abb.1 sind einige Beispiele für Werkzeuge, die mit Titannitrid beschichtet sind, abgebildet.

Die Anwendungsgebiete für Titanlegierungen beschränken sich nicht nur auf den Korrosionsschutz von stark beanspruchten Werkzeugteilen wie Schneidkanten von Bohrern und Fräsern oder Laufflächen von Walzen und Zahnrädern.<sup>11</sup> Auch der Einsatz von Titannitrid als dekorative Beschichtung, wegen seiner goldglänzenden Oberfläche, ist in der Schmuckindustrie weit verbreitet.<sup>12</sup>

## 1.2 Eigenschaften und Zusammensetzung

Nitride lassen sich nach ihrem Bindungscharakter in verschiedene Klassen einordnen. Die Alkalinitride bilden die Klasse der ionischen oder salzartigen Nitride. Kovalente Nitride werden von den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe des Periodensystems ausgebildet. Sie sind meist sehr harte Nicht- oder Halbleiter.<sup>14,40</sup>

Die Nitride der Nebengruppenelemente, wie das Titan, lassen sich als Einlagerungsverbindungen mit ausgeprägtem metallischen Bindungscharakter beschreiben. Das Titannitrid kommt in der Natur sehr selten in gediegenem Zustand vor.

Es wird nur vereinzelt in den Silicaten der Meteoriten als mineralisches Osbornite gefunden.<sup>4,14,41</sup> Dagegen hat das in der Industrie sehr häufig verwendete Titanaluminiumnitrid  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  keine natürlichen Vorkommen. Es ist eine metastabile, feste Mischung der beiden Elementnitride Titanitrid und Aluminiumnitrid, die sich in fast jedem Verhältnis miteinander mischen.<sup>6</sup> Dies wird in der stöchiometrischen Formel durch die Verwendung eines freien Parameters deutlich. Bis zu einem Aluminiumgehalt von  $x=0,8$  kristallisiert das  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  in der für Titanitrid typischen NaCl-Struktur aus.<sup>4,6,42</sup> Wird dieser Aluminiumanteil überschritten, kristallisiert das Aluminiumnitrid in seiner charakteristischen Wurzitstruktur. Dies führt zu einem Zerfall der metastabilen Mischung  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  und zu einer Separierung der beiden Nitride.

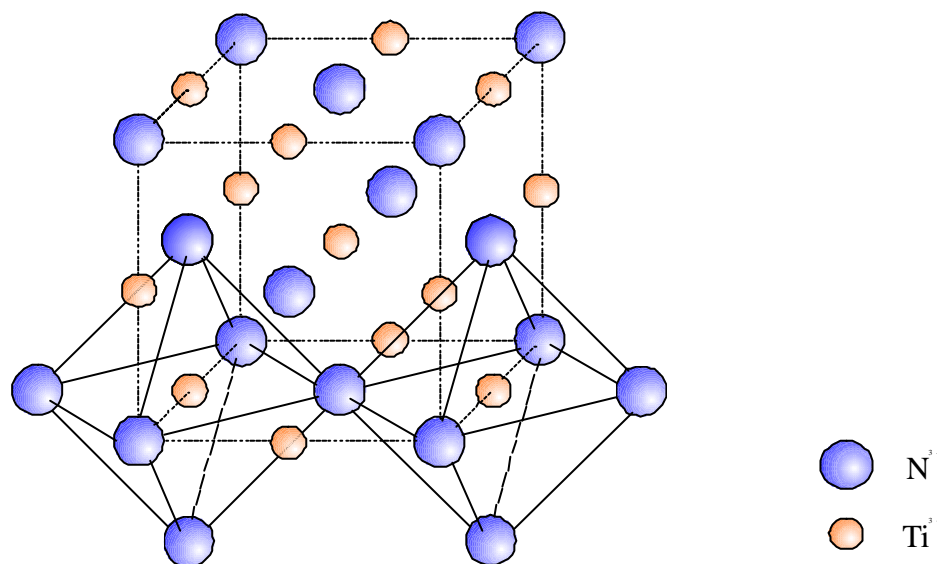


Abb.2: Schematische Darstellung der NaCl-Struktur von Titanitrid.

Bei der NaCl-Struktur des Titanitrids bilden die Nitridionen ein dicht gepacktes Kristallgitter aus, in dessen Oktaederlücken die Titanionen eingelagert sind. Die Metallionen sind oktaedrisch von Stickstoff umgeben, wie in Abb. 2 dargestellt.<sup>40</sup>

Im Falle des stöchiometrisch ausgeglichenen  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{N}$  sind die Gitterplätze des Metalls gleichmäßig von Titan und Aluminium besetzt. Der Stickstoff füllt die Oktaederlücken innerhalb

## B1. Titanlegierungen

---

des Kristalls aus. Mit steigendem Aluminiumgehalt kommt es wegen des unterschiedlichen Atomradius des Aluminiums zu Verzerrungen innerhalb der Kristallstruktur, die bei einem Aluminiumgehalt von 80% zusammenbricht und sich auflöst, da das Aluminiumnitrid beginnt in seiner charakteristischen Wurzitstruktur auszukristallisieren.<sup>40</sup>

Die Nebengruppenmetallnitride sind durch metallische Eigenschaften, wie metallischer Glanz, gute thermische und elektrische Leitfähigkeit ausgezeichnet. Im Gegensatz zu den Metallen sind sie aber sehr harte und brüchige Materialien, die nicht verformbar sind.<sup>43,44</sup> In Tab.1 sind einige der wichtigsten technischen Daten von Titannitrid und Titanaluminiumnitrid aufgeführt.

---

---

	Titannitrid	Titanaluminiumnitrid
Härte	2800-3100	3000-3300
[ Vickershärte ]		
Maximale Schichtdicke	10	20
[µm]		
Abscheiderate	13	40
[µm/h]		
Oxidationstabilität	550 °C	800 °C
[ °C für 1Std. in Sauerstoff]		
Kritische Last $L_c$	70-80 N	50-60 N
[ N auf HSS ]		

---

---

Tab.1 : Technische Daten von Titannitrid und Titanaluminiumnitrid.

Die in Tabelle 1 aufgeführten technischen Daten beziehen sich auf titanhaltigen Hartsoffschichten, die mit Hilfe des PVD- Verfahrens abgeschieden wurden.

In Abhängigkeit von der Schichtdicke der Hartstoffbeschichtung und dem schwankenden Stickstoffgehalt in Atomprozent, bedingt durch das Abscheideverfahren, kommt es zu einer unterschiedlichen Färbung der Titanaluminiumnitridschichten. Schichten mit einem sehr geringen Stickstoffgehalt zeigen einen silbrigen metallischen Glanz. Mit steigendem Stickstoffanteil verfärbt sich die metastabile Mischung der beiden Elementnitride bis zu einem tiefblauen, leicht violetten Farbton.<sup>45</sup>

Der charakteristische goldene Glanz von sehr dünnen Titannitridschichten hat eine weite Verbreitung dieser Hartstoffschichten als dekorative Beschichtung in der Schmuckindustrie begünstigt.

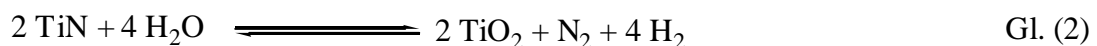
### 1.3 Elektrische Eigenschaften und Oxidierbarkeit von titanhaltigen Hartstoffen

Aus den Freien Reaktionsenthalpie für das Redox-Gleichgewicht des Titannitrids lassen sich die Standard Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale in Abhängigkeit von dem pH-Wert der Lösung bestimmen.

Berücksichtigt man die einfache Beziehung Gl.(1), so lassen sich die Potentiale aus den Freien Standard Gibbs Energien für die einzelnen pH-Werte berechnen.<sup>46</sup>

$$\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ / zF \quad \text{Gl. (1)}$$

Die thermodynamisch stabile Phase des Titannitrids in Abhängigkeit vom pH-Wert kann nach dieser Methode berechnet werden. In Gleichung (2) und (3) ist dies für einen pH-Wert von 1 durchgeführt worden.



$$\Delta G^\circ = -106,1 \text{ kJ/mol} \quad U^\circ = -0.27 \text{ V}$$



$$\Delta G^\circ = -124,3 \text{ kJ/mol}$$

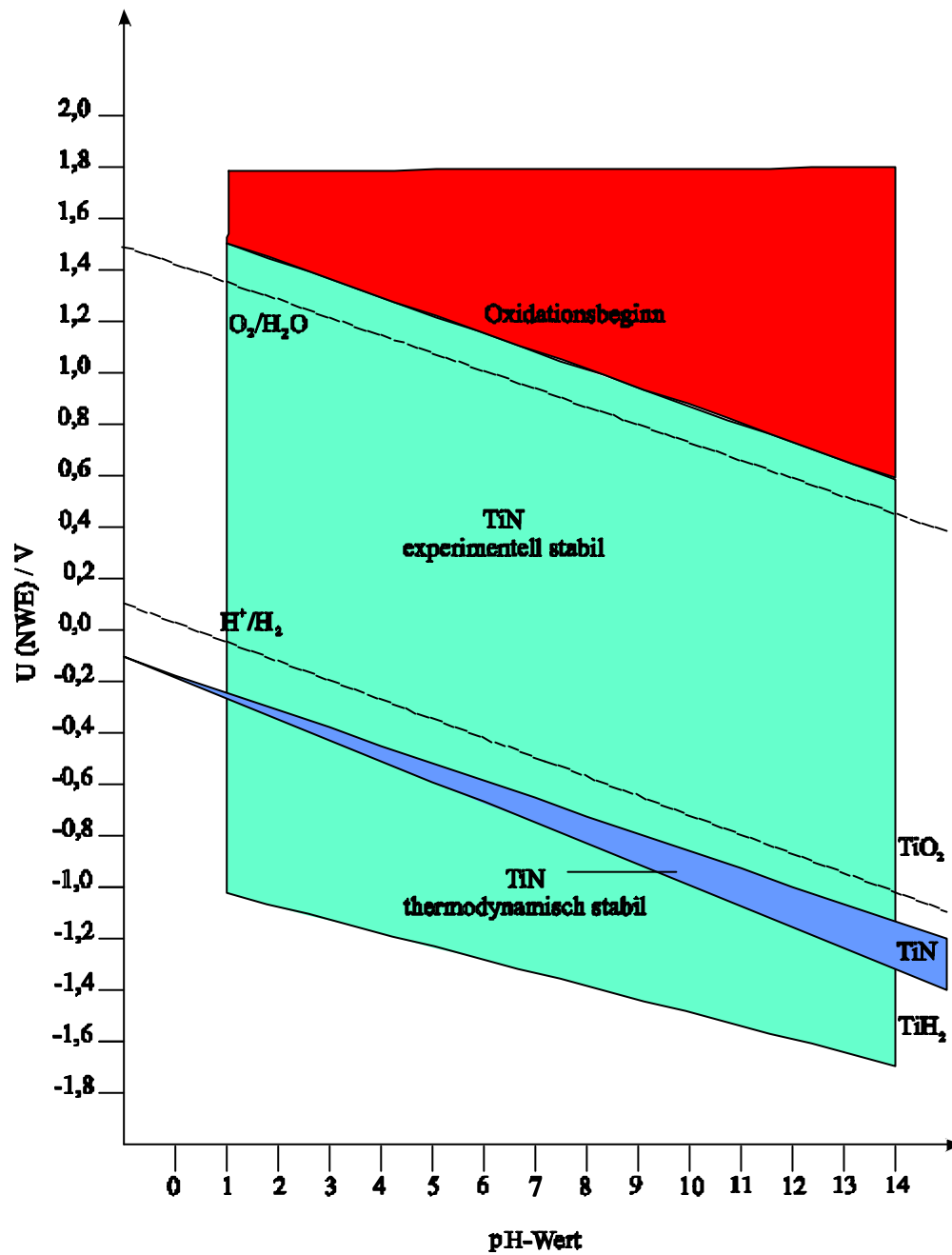
$$U^\circ = -0.26 \text{ V}$$

Die berechneten Potentiale weichen jedoch in einem erheblichen Maß von den experimentell bestimmten Daten ab. In Abb.3 (S.12) ist ein Pourbaix-Diagramm von Titannitrid dargestellt. Es zeigt die Abhängigkeit der gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessenen Redox-Potentiale des Titannitrids vom pH-Wert der Lösung. Neben den experimentellen Daten werden die berechneten, thermodynamischen Daten dargestellt.

Die berechnete, als thermodynamisch stabil erwartete, Phase ist blau unterlegt und stellt nur einen schmalen Keil im Diagramm dar. Die reale stabile Phase des Titannitrids ist hellgrün gekennzeichnet und weicht erheblich von der berechneten Phase ab. Die Oxidation des Titannitrids tritt erst oberhalb eines Potentials von 0,8 V im stark basischen Medium und oberhalb von 1,8 V in stark sauren Medium auf, was durch den rot unterlegten Bereich gekennzeichnet wird.

Diese starke Abweichung von den berechneten Werten läßt sich durch die Ausbildung eines negativen Potentials auf der Oberfläche der Hartstoffschicht während einer Oxidation erklären. Oxidiertes Titan geht in Form von solvatisierten Kationen in die umgebende Lösung über. Auf der Hartstoffoberfläche bleiben die Nitridionen zurück, die auf der Oberfläche der Titannitridbeschichtung eine monoatomare Schicht ausbilden. Diese Schicht bewirkt die Ausbildung eines negativen Oberflächenpotentials, das die unter dieser Oberfläche liegenden Titanatome vor weiterer Oxidation schützt.<sup>47,48</sup>

Der oxidative Abbau der Titannitridschicht wird durch die Oxidation der Nitridionen limitiert. Erst nach der Oxidation der Nitridionen zum elementaren Stickstoff, der aus der Ätzlösung ausgast, kommt es zu einem weiteren oxidativen Abbau der Titannitridbeschichtung.

Abb.3: Pourbaix-Diagramm von TiN.<sup>70</sup>

Der für die Oxidation des Titanitrids erforderliche Potentialbereich von 0,8 V im stark basischen Medium bis zu 1,8 V im stark saueren Medium kann nur von einer elektrischen Spannungsquelle abgedeckt werden.



Mit den gängigen chemischen Oxidationsmitteln ist ein Oxidationspotential bis 1,3 V zu erreichen. Eine chemische Oxidation der Titannitridbeschichtung ist daher nur in einem stark alkalischen oder leicht sauren pH-Bereich zu realisieren.

Das  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  weist eine höhere Oxidationsresistenz bei der Anwendung als Beschichtungsmaterial von Werkzeugoberflächen auf als das Titannitrid. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei Temperaturen oberhalb 800°C, die im Laufe eines Zerspanungsprozesses von Metallen erreichbar sind, eine Schichtstruktur aus Aluminiumoxid über einer Titandioxidschicht auf der Oberfläche des  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  ausbildet.<sup>49,50</sup> Die Ausbildung einer reinen, separaten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht kann mittels der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Aluminium- und Titanionen im Titanaluminiumnitrid erklärt werden.<sup>13</sup> Aluminiumionen erreichen eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit als die Titankationen und gelangen schneller an die Oberfläche des Titanaluminiumnitrids, wo sie zu Aluminiumoxid oxidiert werden. Diese Aluminiumoxidschicht fungiert lediglich für die Titankationen als Diffusionsbarriere nicht jedoch für die Aluminiumionen. Die Titanionen gelangen nicht an die Oberfläche der Hartstoffschicht. Die Ausbildung einer Schichtstruktur ist die Folge. Die Aluminiumoxidschicht ist eine wirkungsvolle Diffusionsbarriere für den Sauerstoff, wie für die Titankationen.

Die Eigenschaft der Aluminiumoxidschicht, als Diffusionsbarriere für den Sauerstoff zu fungieren, zeigt sich in der erheblich höheren Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion (241 kJ/mol) innerhalb dieser Schichten gegenüber reinen Titanschichten (189 kJ/mol).<sup>51</sup> Das unterhalb der bei der Oxidation von Hartstoffschichten gebildeten Aluminiumoxidschicht befindliche Titanaluminiumnitrid wird nicht weiter oxidiert. Daraus resultiert die beobachtbare höhere Oxidationsresistenz des  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  im Vergleich zum Titannitrid.

Bei Temperaturen unterhalb 800°C kommt es aufgrund der annähernd gleichen, erheblich niedrigeren Diffusionsgeschwindigkeiten der Metallionen nicht zur Ausbildung der beschriebenen Schichtstruktur. Man erhält gemischte Oxidphasen an der Oberfläche, die sich sehr leicht mit Hilfe von acidischen Lösemitteln und Scherkräften entfernen lassen.

Für die Entschichtung von Titanaluminiumnitridschichten, die nicht einer hohen thermischen Beanspruchung ausgesetzt waren, kann daher von den gleichen Bedingungen, wie für die Entfernung von Titannitridbeschichtungen ausgegangen werden. Die Oxidation der Nitridionen ist der limitierende Faktor beim oxidativen Abbau der Titanaluminiumnitridschicht, nachdem die oberflächigen Oxidschichten mit Hilfe von acidischen Lösemitteln entfernt wurden.

Um das  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al})\text{N}$  zu oxidieren, muß daher ebenfalls ein Potential von 1,3 V überschritten werden. Zudem muß in einem neutralen oder leicht sauren Medium bzw. in einem absolutierten, sauerstofffreien Medium gearbeitet werden, um die erneute Bildung von Aluminiumoxid zu verhindern.

In einem stark sauren Medium kann nur mit einer elektrischen Spannungsquelle das erforderliche Potential erzeugt werden.

#### 1.4 Anwendungen von Titanlegierungen

Titannitrid dient als Oxidationsschutz hauptsächlich in der Werkzeug- und Maschinenindustrie. Um die Lebensdauer der aus sehr teuren und aufwendig hergestellten Hartmetallen gefertigten Werkzeuge gegenüber konventionellen Werkzeugen zu verlängern, werden die stark beanspruchten Werkzeugoberflächen mit Titannitrid beschichtet. Zudem wird durch die Beschichtung der Erhalt der Passgenauigkeit der einzelnen Maschinenteile durch geminderte Abrasion über einen längeren Zeitraum gewährleistet.<sup>11</sup>

Gegenüber den beschichteten Hartmetallen weisen die titanhaltigen Hartstoffe eine höhere Resistenz für die Oxidation durch den Luftsauerstoff auf.

Titannitrid wird erst oberhalb von 550°C durch den Luftsauerstoff unter Ausbildung einer Titanoxidschicht, die leicht durch Scherkräfte abgetragen werden kann, oxidiert.<sup>52</sup> In Folge dessen wird weiteres Titannitrid freigelegt, das wiederum oxidiert wird. Durch diesen Vorgang kollabiert die Schutzschicht sukzessive und der Korrosionsschutz ist nicht mehr wirksam. Diese Temperaturbereiche werden bei metallverarbeitenden Prozessen, wie z.B. dem

Zerspanen von Metallen auf der Drehbank oder dem Bohren von Löchern in Metallen, erreicht.

Um die Temperaturunempfindlichkeit und die Oxidationsresistenz des Titannitrids weiter zu steigern, wird Aluminium als weitere Legierungskomponente beigemischt. Das bei der Beschichtung der Hartmetalle entstehende Aluminiumnitrid bildet mit dem Titannitrid eine feste, metastabile Lösung aus, das  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ . Dieses ist oberhalb von  $750^\circ\text{C}$  chemisch durch den Luftsauerstoff oxidierbar. Bei der Oxidation des  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  wird eine Deckschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgebildet.<sup>6,53</sup> Diese Schicht ist im Gegensatz zum Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) festhaftend und bildet einen wirksamen Oxidationsschutz, da sie als Diffusionsbarriere für den Sauerstoff fungiert. Der Luftsauerstoff kann nur bis zu einer geringen Tiefe in die Legierung eindringen. Daher wird die Hartstoffbeschichtung unterhalb dieser Oxidschicht nicht weiter abgebaut.

Diese Eigenschaft des  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  ist entscheidend für seine weitverbreitete industrielle Anwendung als Korrosionsschutzschicht. Durch die Verwendung von Titanaluminiumnitridschichten anstelle von Titannitrid läßt sich eine erhebliche Erhöhung der Maschinenlaufzeiten erreichen.

Da die hohe Oxidationsresistenz der titanhaltigen Hartstoffschichten schon bei sehr geringen Schichtdicken erreicht wird, eignen sich dünne Schichten aus Hartstoffen besonders als Schutzschicht vor Abrasion und Korrosion. Nitridische Hartstoffschichten werden daher hauptsächlich zum „Härten“ von Materialien eingesetzt.<sup>5,8</sup>

## 1.5 Darstellung von titanhaltigen Hartstoffschichten

Zur Darstellung des Titannitrids eignen sich mehrere, unterschiedliche Verfahren. Das am häufigsten angewendete ist das PAPVD-Verfahren (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition).<sup>4,6,54</sup> Dabei wird das Titan in Form eines hochreinen Metalltargets in einem Lichtbogen verdampft, mittels eines Trägergasstroms in die Reaktionskammer überführt und in einem Stickstoffplasma auf der kalten Oberfläche des Werkzeugs unter Ausbildung des Titannitrids niedergeschlagen.

Das PAPVD-Verfahren eignet sich besonders zur Beschichtung großflächiger Gegenstände und Anfertigung hoher Stückzahlen, da es eine hohe Konzentration der verdampften Komponente im Trägergasstrom ermöglicht und somit eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht erlaubt.<sup>6</sup> In Abb.4 (S.17) ist die Skizze eines PAPVD-Reaktors abgebildet.

Eine besondere Eignung des PAPVD-Verfahrens liegt in der niedrigen Abscheidetemperatur von ca. 200 °C Subtrattemperatur. Dieser Temperaturbereich liegt unterhalb der Sinter- und Schmelztemperatur der verwendeten Werkzeugmaterialien, den Hartmetallen bestehend aus Wolframcarbid und einem Bindemetall.

Daher wird das Grundmaterial geschont und es kommt zu keiner Veränderung der Materialeigenschaften während des Beschichtungsprozesses. Als Nachteil des PAPVD-Verfahrens ist seine Beschränkung auf die Beschichtung in zwei Dimensionen anzuführen. Mit dem PAPVD-Verfahren ist kein Step-Covering zu erzielen. Auch ist die sehr hohe Wachstumsgeschwindigkeit als ein Nachteil für den Korrosionsschutz anzusehen.<sup>25</sup>

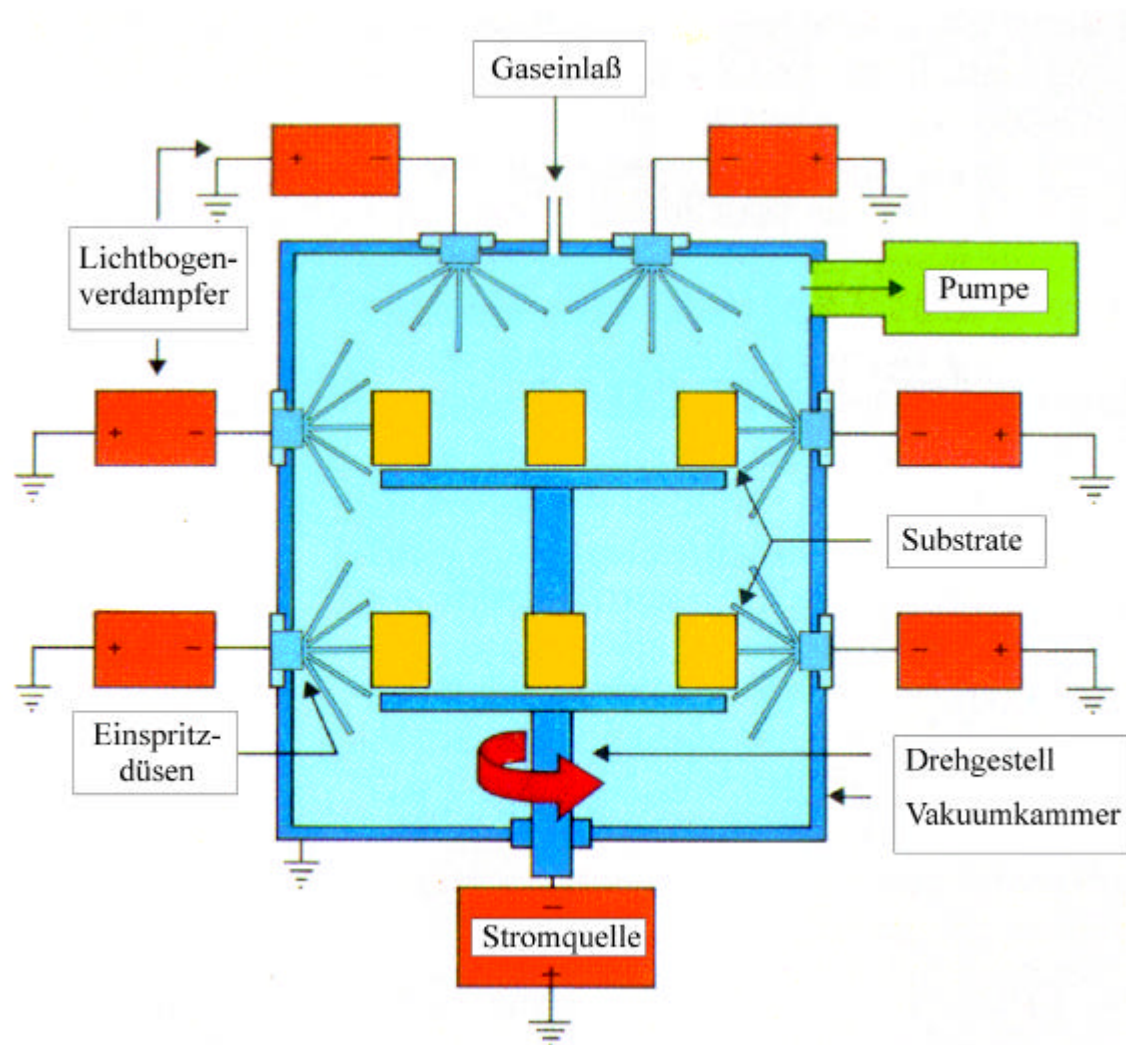


Abb.4: Skizze eines PAPVD-Reaktors.<sup>37</sup>

Aufgrund der hohen Wachstumsgeschwindigkeit kommt es zu einem ungeordneten columnaren Aufbau der Schicht und zur Porenbildung innerhalb der Korrosionsschutzschicht.<sup>55</sup> Die in einem Ätzprozeß verwendeten Oxidationsmittel bzw. der Luftsauerstoff können durch die Poren an das Grundmaterial gelangen. Die Auflösung der Hartmetalle und die Unterwanderung der Korrosionsschutzschicht, bedingt durch die Oxidation des Hartmetalls, hat das Abplatzen größerer Teile der Hartstoffoberflächen zur Folge.

Um den Oxidationsschutz zu erhöhen ist ein langsames, gleichmäßiges und dreidimensionales Wachstum der Hartstoffbeschichtung von Vorteil. Für diese dreidimensionale Beschichtung ist

das CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) besser geeignet.<sup>25</sup> Bei diesem Verfahren wird eine geeignete, leicht flüchtige metallorganische Substanz, der Precursor, im Vakuum verdampft, mittels eines Trägergas- bzw. Reaktandgasstroms zu einem geheizten Substrat transportiert, um dort unter Ausbildung der gewünschten Schicht zersetzt zu werden. Zur Erzeugung von Titannitridschichten werden verschiedene Gasgemische, bestehend aus Reaktandgas und Precursor, verwendet.

Ein Gasgemisch bestehend aus  $\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  wird zur Abscheidung von Titannitrid bei Temperaturen um  $800^\circ\text{C}$  verwendet.<sup>56,57</sup> Bei Verwendung dieses Gasgemisches kommt es zur Implementierung von Chlor in die abgeschiedenen Schichten. Dadurch wird die Leitfähigkeit der Schicht erhöht. Dies kann sich als ein Nachteil erweisen, wenn das Titannitrid als Isolationsschicht eingesetzt wird.<sup>58,59</sup> Für die Anwendung als Korrosionsschutzschicht in der Werkzeugindustrie ist diese Implementierung von Chlor weder von Vor- noch von Nachteil.

Um eine Implementierung von Chlor zu vermeiden, wird ein Gasgemisch bestehend aus Tetrakis(dimethylamino)titan(IV) und Ammoniak verwendet.<sup>60</sup> Die mit dieser Versuchsanordnung abgeschiedenen Schichten sind sehr homogen und frei von Verunreinigungen. Aufgrund der hohen Herstellungskosten findet dieser Precursor in der Werkzeugindustrie keine Anwendung.

Als ein Nachteil des thermischen CVD-Verfahrens ist die hohe Abscheidetemperatur von ca.  $400\text{--}800^\circ\text{C}$  anzuführen. Dieser Temperaturbereich liegt oberhalb der Sintertemperatur der verwendeten Hartmetalle, dadurch kommt es zu Veränderungen innerhalb der Strukturen. Um die Abscheidetemperaturen zu senken, wird das PECVD-Verfahren verwendet. (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)<sup>13,61,62</sup> Durch den zusätzlichen Einsatz eines Plasmas kann die Abscheidetemperatur des Precursors erheblich erniedrigt werden, da die Zersetzung des Precursors nicht auf der erhitzten Oberfläche des Werkstücks, sondern innerhalb des verwendeten Plasmas, das sich oberhalb des Werkstücks befindet, einsetzt.

Als Vorteil des PACVD-Verfahrens ist das gleichmäßige, langsame Wachstum der Schicht anzusehen. Es kommt zu keiner Ausbildung von Poren oder rauen Oberflächen, die Angriffspunkte für Oxidationsmittel bilden.

Sowohl das PAPVD- wie das PACVD-Verfahren liefern gut anhaftende, je nach Schichtdicke gold glänzende, amorphe Schichten aus Titannitrid. Das PACVD-Verfahren wird aufgrund seines hohen apparativen Aufwands und der hohen Precursorkosten nur in der Mikroelektronikindustrie angewendet. Zur industriellen Massenfertigung von beschichteten Wendeschneidplatten und Werkzeugen wird ausschließlich das PAPVD-Verfahren verwendet, da es technisch sehr leicht zu in einem größeren Maßstab zu realisieren ist.

Titanaluminiumnitridschichten können nach ähnlichen, modifizierten Verfahren erzeugt werden, wobei die Herstellung mittels PAPVD-Verfahren bevorzugt wird.<sup>63,64</sup> Die zur Abscheidung der Titanaluminiumnitridschicht benötigten Targets werden mittels pulvermetallurgischer Verfahren hergestellt. Dabei werden die einzelnen Komponenten im richtigen stöchiometrischen Verhältnis miteinander gemischt, gemahlen und verpreßt. Durch Sintern dieser Preßlinge erhält man Targets, die die genaue stöchiometrische Zusammensetzung der zu erzeugenden Hartstoffschicht aufweisen.<sup>15,38</sup> Durch Verdampfen der Targets in einem Lichtbogen und Abscheiden in einem Stickstoffplasma wird die Korrosionsschutzschicht, das  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ , erzeugt. Diese weist die gleichen durch das PAPVD-Verfahren bedingten Nachteile auf, wie die mittels dieses Verfahrens erzeugten Titannitridschichten. Der columnare Aufbau der Beschichtung und die durch die hohe Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht resultierende Porenbildung vermindern den Korrosionsschutz erheblich.

Die Herstellung von Titanaluminiumnitridschichten mittels CVD-Verfahren gelingt nur mit einem sehr aufwendigen apparativen Aufbau in Form einer Co-Abscheidung. Für die Abscheidung einer Titanaluminiumnitridschicht wird ein Gasgemisch bestehend aus Titan-tetrachlorid und Tris-dimethylaminoaluminium verwendet. Als Reaktandgas kommt Ammoniak zum Einsatz.<sup>63</sup>

In Abb.5 ist der schematische Aufbau eines Kaltwand-Stauflußreaktors, der zu einer CO-Abscheidung zweier Precursoren geeignet ist, dargestellt. Er ermöglicht die parallele Verdampfung eines Feststoffs und einer Flüssigkeit mit einer möglichen gleichzeitigen Zuführung eines Reaktandgases zur Abscheidung der erwünschten Beschichtung.

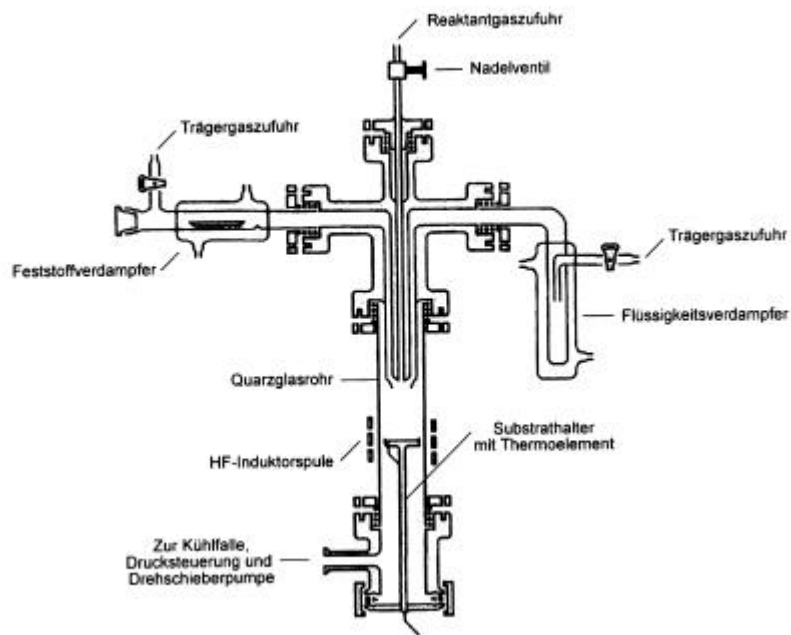


Abb.5: Schemazeichnung eines Kaltwand-Stauflußreaktors mit Reaktorkopf zur unabhängigen Einführung mehrere Komponenten.

Das größte Hemmnis bei der Co-Abscheidung von mehreren Precursoren ist die Abstimmung der verschiedenen Trärgasströme, da die einzelnen Precursoren unterschiedliche Dampfdrücke, Zersetzungs- und Sublimationstemperaturen aufweisen. Die erzeugten Schichten weisen meist kein einheitliches stöchiometrisches Verhältnis der einzelnen Komponenten auf. Die Zusammensetzung und damit die tribologischen Eigenschaften der erzeugten Schicht sind sehr schwer kontrollierbar.



## 2 Hartmetalle

### 2.1 Eigenschaften und Zusammensetzung

Unter Hartmetallen (engl. Cemented Carbides) versteht man gesinterte Werkstoffe, die sich aus den harten und hochschmelzenden Carbiden der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems in einer Matrix aus niedrigschmelzenden Bindemetallen der Eisengruppe, bevorzugt Cobalt, zusammensetzen.<sup>15,38</sup> Hartmetalle werden zur Herstellung von Werkzeugen aller Art in der Industrie benutzt, überwiegend als Werkstoff für Wendeschneidplatten in der Zerspanungsindustrie.

Die Hartmetalle sind typische pulvermetallurgische Erzeugnisse. Sie müssen mittels Sinterverfahren gewonnen werden, da die Carbide beim Schmelzen in ihre Komponenten zerfallen und die metallischen Bestandteile mit dem Cobalt sehr spröde und brüchige intermetallische Phasen bilden, die zur Herstellung von Werkzeugen vollkommen ungeeignet sind. Die Herstellung der Sinterhartmetalle umfaßt im wesentlichen die folgenden Schritte: Herstellung der Metallcarbide und Pulvermischung mit Cobalt und anderen Bindemetallen, Verpressen der Mischungen, Vorsintern und Formen, abschließend Hochsintern der Formteile.

Aufgrund dieser sehr langwierigen und kostspieligen Prozeßschritte sind die Hartmetalle sehr teure Materialien, die nur aufgrund ihrer speziellen herausragenden tribologischen Eigenschaften Verwendung in der Industrie gefunden haben.<sup>15,38</sup>

Durch die Verwendung eines niedrigschmelzenden Metalls als Bindematrix wird die Verarbeitung der spröden, aber sehr harten Carbide ermöglicht. Zudem erhält das hergestellte

Formteil, aufgrund der Duktilität des Bindemetalls, Zähigkeit. Dies sind entscheidende Vorteile für die Anwendung der Hartmetalle als Werkstoff in der Werkzeugindustrie.<sup>65</sup>

Hartmetalle werden aufgrund ihrer Verwendung in der Zerspanungstechnik auch als High Speed Steel (HSS) bezeichnet. Dieser Name leitet sich von der Verwendung der Hartmetalle als Werkstoff zum Zerspanen von Metallen auf mit hoher Drehzahl laufenden Drehbänken ab.<sup>12,38</sup> Für diese Verwendung eignen sich die Hartmetalle aufgrund ihrer tribologischen Eigenschaften besonders.

In Deutschland ist zudem der Handelsname WiDia (‘Wie Diamant’) in Gebrauch, der sich ebenfalls von der Härte des Materials ableitet. Die Hartmetalle können Härten erreichen die im Bereich des Diamant liegen.<sup>66</sup>

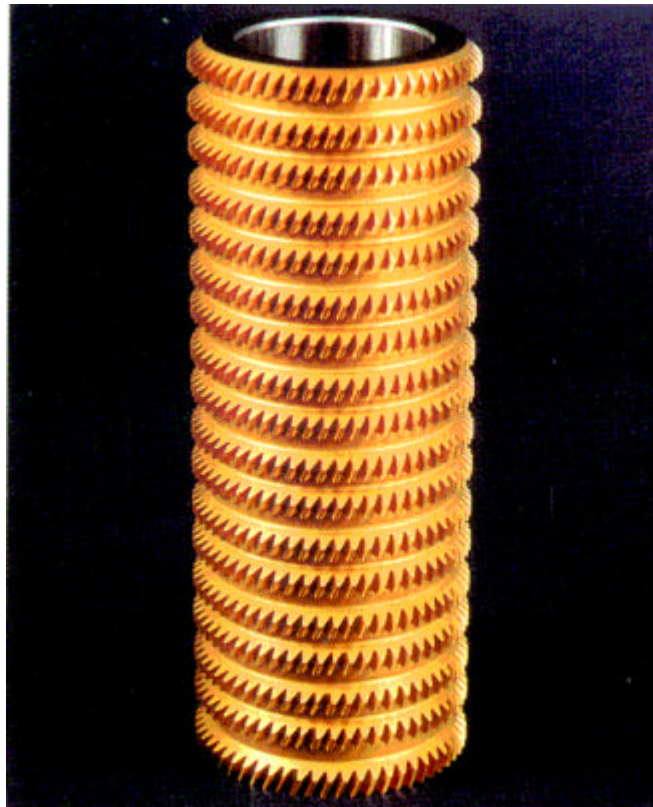


Abb.6: Titannitridbeschichtete Walze aus HSS- bzw. WiDia-Stahl.<sup>37</sup>

In Abb.6 ist eine aus HSS hergestellte Walze, die mit Titannitrid beschichtet ist, dargestellt. Diese Walzen können Abmessungen von mehreren Metern Länge erreichen und werden in der Industrie eingesetzt um Material zu zerkleinern oder zu fördern.

Entscheidende Anforderungen an diese Werkzeuge sind extreme Härte der verwendeten Werkstoffe und chemische Inertheit der Oberflächen gegenüber oxidierenden Substanzen<sup>12</sup>. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, kann die Paßform der Werkstücke über einen langen Zeitraum erhalten bleiben. Dies trägt zu einer erheblichen Verlängerung der Laufzeiten für die Maschinenteile bei. Der Materialverschleiß und die damit verbundenen Kosten für den Unterhalt der Maschinen werden reduziert.

Ein großer Anwendungsbereich von Hartmetallen liegt auf dem Gebiet als Werkstoff zur Herstellung von Werkzeugen in der Zerspanungstechnik, den sogenannten Wendeschneidplatten.<sup>65</sup> Dabei ist die Härte und die Zähigkeit des Materials entscheidend.

Die Härte des erzeugten Materials wird durch die Korngröße des verwendeten Carbids, meist ist dies Wolframcarbid, bestimmt. Kleine Körner bedeuten eine größere Härte, aber höhere Brüchigkeit und Spröde des Materials. Große Körner erzielen den gegenteiligen Effekt der größeren Zähigkeit, aber niedrigeren Härte.

Die tribologischen Eigenschaften des Hartmetalls werden entscheidend durch die Bindemetallmatrix bestimmt. Diese setzt sich bevorzugt aus Elementen der Eisengruppe, meist Cobalt oder Nickel, zusammen.<sup>38</sup> Mit einem größeren Bindemetallanteil läßt sich eine höhere Duktilität des Materials erzeugen.

## 2.2 Zerspanungsklassen der Hartmetalle

Die Hartmetalle werden bezüglich ihres Anwendungsgebiets grob in Hartmetalle zur Bearbeitung kurzspanender Materialien, wie Gußeisen, Glas, Porzellan und Hartmetalle zur

Bearbeitung langspanender Materialien, wie z.B. Stahl, unterteilt. Dies wird durch einen Buchstabenindex verdeutlicht.

Die Zerspanungsklasse der Hartmetalle für kurzspanende Materialien wird mit einem K, die für langspanende Materialien mit einem P gekennzeichnet.<sup>65</sup>

In Tabelle 2 ist eine Auswahl der verschiedenen Zerspanungsklassen mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Werkstoffe dargestellt.

Zerspanungsklasse	WC-Gehalt	TiC-Gehalt	Co-Gehalt
	[%]	[%]	[%]
P 05	77	18	5
P 25	71	20	9
P 50	68	15	17
K 05	91	< 3	6
K 10	92	< 2	6
K 40	88	< 1	12
M 10	74	10	6
M40	79	6	15

Tab.2 Verschiedene Zerspanungsklassen der Hartmetalle und ihre Zusammensetzung.<sup>67</sup>

Je nach Zusammensetzung des Hartmetalls erreicht man eine unterschiedliche Härte bzw. Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen und Verhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander werden durch den Zahlenindex hinter den Buchstaben für die Zerspanungsklasse verdeutlicht. Hohe Indices bedeuten hohe Härte,

niedrige Indices einen höheren Korrosionswiderstand und zusätzlich eine höhere Duktilität des Materials.<sup>65</sup> Dies wird durch den erhöhten Cobaltgehalt dieser Zerspanungsklassen erreicht, der eine größere Bindemetallmatrix bedeutet.

Als Modelle für die zu entschichtenden Werkzeuge aus Hartmetallen werden in der vorliegenden Arbeit Wendeschneidplatten der Zerspanungsgruppen K10 und P25 verwendet. Diese Hartmetalle decken in ihrer Zusammensetzung einen Großteil der in der Industrie bevorzugt eingesetzten Werkstoffe ab. Daher eignen sie sich als Modelle für die beschichteten Oberflächen. In Abb.7 sind die verwendeten Wendeschneidplatten abgebildet.

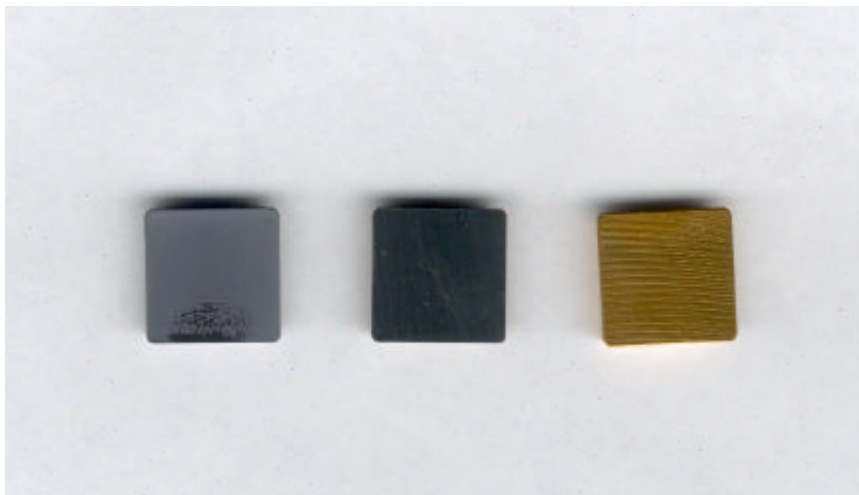


Abb.7: Verwendete Wendeschneidplatten: unbeschichtet(links), mit  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  (mitte) und TiN (rechts) beschichtet.

Für die einzelnen Versuchsreihen werden unbeschichtete, mit  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  und TiN beschichtete Wendeschneidplatten benutzt. Die in den Versuchsreihen gewonnenen Ergebnisse bei der Entschichtung von Wendeschneidplatten sind unabhängig von den Dimensionen der beschichteten Oberflächen, daher können die Wendeschneidplatten als Modelle für die in der Industrie verwendeten Bohrer, Fräser oder Walzen verwendet werden. Die Ergebnisse sind direkt auf eine mögliche industrielle Anwendung übertragbar.

Die bei den durchgeführten Ätzversuchen erzielten Ergebnisse werden hauptsächlich anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen beurteilt. Zu diesem Zweck wurde zu Beginn der Arbeit ein Standard festgelegt, mit dem die Ergebnisse verglichen werden und die Güte des Ätzvorgangs beurteilt wird.

### 2.3 Beurteilungsstandards für die Entschichtung von Wendeschneidplatten

Das angestrebte Ziel dieser Arbeit ist die Wendeschneidplatten rückstandslos von titanhaltigen Hartstoffbeschichtungen zu befreien und das Grundmaterial möglichst in seiner Konsistenz unberührt zu lassen. Nach der Entschichtung soll das Werkstück in dem gleichen Zustand vorliegen, wie vor der Beschichtung mit titanhaltigen Hartstoffen.

In den Abb.8 und Abb.9 sind die REM-Aufnahmen von unbeschichteten Wendeschneidplatten der verwendeten Zerspanungsklassen K10 und P25 abgebildet. Dies ist der Zustand der Wendeschneidplatten vor der Beschichtung mit Hartstoffen.

In den Abbildungen sind die unterschiedlichen Konsistenzen der beiden Hartmetallsorten deutlich erkennbar. In der Zerspanungsklasse K10 bilden sich zwischen den großen Wolframcarbidkörnern Zwischenräume, die aufgrund des geringen Bindemetallgehalts nicht gänzlich aufgefüllt werden. Man erhält keine homogene und glatte Oberfläche. Die Zwischenräume bieten einen Angriffspunkt für oxidierende Substanzen, der einen oxidativen Abbau des Hartmetalls begünstigt.

Die Oberfläche der Wendeschneidplatte, bestehend aus der Hartmetallsorte P25, ist homogener, bedingt durch die Vermischung der beiden Carbide Wolframcarbid und Titancarbid und den höheren Gehalt des Bindemetalls Cobalt. Dadurch ist die Bindemetallmatrix der Zerspanungsklasse P25 in der Lage die Carbidkörner der Hartmetalle besser zu umschließen. Die Oberfläche aus P25 bietet weniger Ansatzpunkte für die Oxidation bzw. Korrosion des Materials.

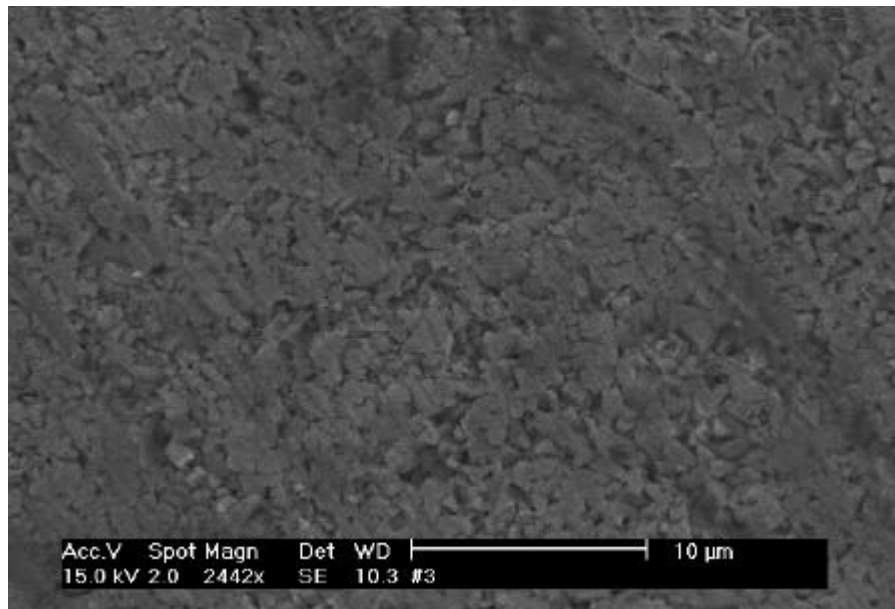


Abb.8: Unbeschichtete Wandeschneidplatte Sorte K10.

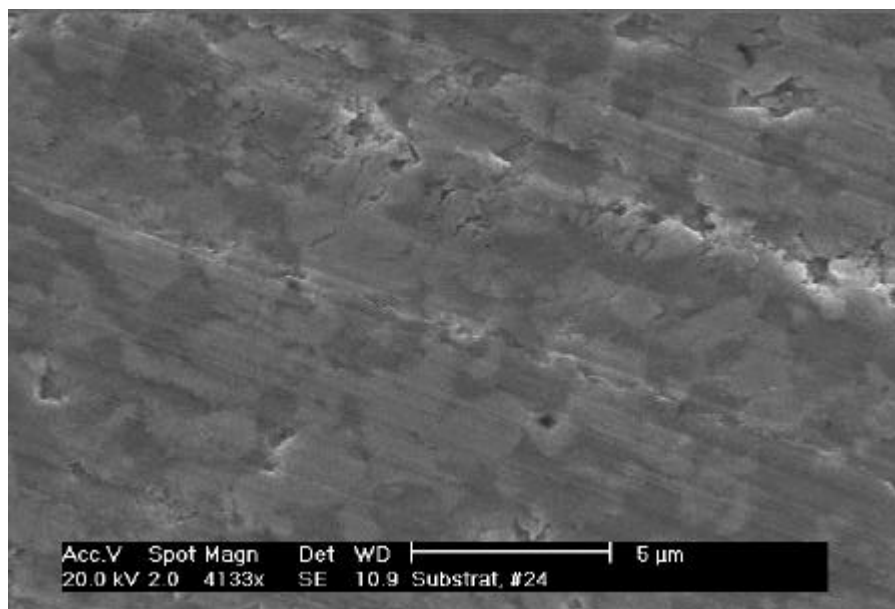


Abb.9: Unbeschichtete Wandeschneidplatte Sorte P25.

Ziel der vorliegenden Arbeit war den Zustand, der in den Abb. 8 und 9 dokumentiert ist, nach der Entschichtung möglichst wiederherzustellen. Die REM-Aufnahmen dienen zur Beurteilung der erzielten Resultate und stellen den Idealfall einer selektiven Entfernung der Hartstoffschichten dar.

#### 2.4 Elektrische Eigenschaften der Hartmetalle

Da die zur Anwendung kommenden Hartmetalle sich hauptsächlich aus den drei Komponenten Wolframcarbid, Titancarbid und Cobalt zusammensetzen, werden in der vorliegenden Arbeit bei der Oxidation der Hartmetalle nur diese drei Komponenten berücksichtigt.

Die Oxidationspotentiale für die drei metallischen Komponenten der Hartmetalle liegen deutlich unter den Redoxpotentialen für Titannitrid.<sup>68</sup> Dies folgt auch aus der Anwendung des Titannitrids als Schutzschicht vor Korrosion und Oxidation.

		$\epsilon_0$ [V]
Co	$\rightleftharpoons$ $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,277
Ni	$\rightleftharpoons$ $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,250
W	$\rightleftharpoons$ $\text{W}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,912
Ti	$\rightleftharpoons$ $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1,630
$\text{Ti}^{2+}$	$\rightleftharpoons$ $\text{Ti}^{3+} + \text{e}^-$	-0,368

Abb.10: RedOxPotentiale der verwendeten Hartmetallkomponenten.



Bei der Oxidation der verwendeten Hartmetallkomponenten wird keine stabile Passivierungsschicht oder ein Schutzpotential vor weiterer Oxidation und Korrosion auf der Oberfläche ausgebildet, wie beim Titannitrid oder Titanaluminiumnitrid. Das Hartmetall wird schneller oxidiert als der Hartstoff, der die Korrosionsschutzschicht bildet.

Die selektive Oxidation des Titannitrids durch Anlegen eines elektrischen Potentials oder durch Verwendung eines Oxidationsmittels mit ausreichend hohem Oxidationspotential, ohne das aus Hartmetallen bestehende Grundmaterial abzutragen, gelingt daher nicht. Sobald die Schutzschicht korrodiert ist, kommt es zu einer Oxidation des Hartmetalls, was die Auflösung desselben und eine Unterwanderung mit anschließendem Abplatzen der Korrosionsschutzschicht zur Folge hat.

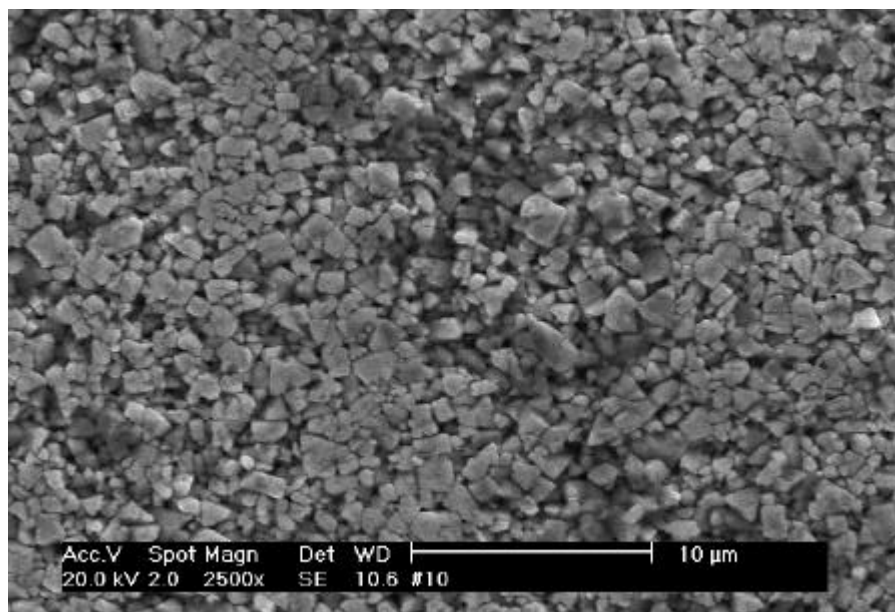


Abb.11: REM-Aufnahme einer Wendschneidplatte; behandelt mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung.

In Abb.11 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unbeschichteten Wendschneidplatte der Zerspanungsklasse K10 abgebildet, die mit einer sehr stark alkalischen, 35%-igen Lösung aus Wasserstoffperoxid behandelt wurde. Die Verwendung

eines sehr stark alkalischen Mediums ist aufgrund des geringen Oxidationspotentials des Titanitrids in diesem pH-Bereich besonders zur Entschichtung der titanhaltigen Hartstoffschichten geeignet.

Unter diesen Versuchsbedingungen wird das Hartmetall, das sich normalerweise unter der Hartstoffbeschichtung befindet, stark oxidiert und korrodiert. Das Oxidationspotential des Wasserstoffperoxids ist ausreichend um das Carbid des Hartmetalls und das elementare Cobalt, das die Bindephase des Hartmetalls bildet, zu oxidieren. Dies hat eine Auflösung der Bindephase zur Folge und einen erheblichen Abtrag an Hartmetall.

In der 2500-fachen Vergrößerung der Oberfläche der unbeschichteten Wendeschneidplatte in Abb.11 ist deutlich die typische Struktur eines Hartmetalls zu erkennen. Die Partikel des harten und spröden Wolframcarbids sind als Körner zu identifizieren, die in der Bindephase aus Cobalt eingebettet waren. Die Bindephase aus Cobalt ist durch das  $H_2O_2$  teilweise aufgelöst worden. Das Carbid steht aus der Bindemetallmatrix hervor. Das Wolframcarbidge und das Bindemetall bilden zwei deutlich voneinander getrennte Phasen, ein Charakteristikum für Sinterwerkstoffe.

Durch das Herauslösen des Cobalts werden die tribologischen Eigenschaften des Hartmetalls geändert.<sup>44</sup> Der Werkstoff verliert an Duktilität und ist für die Verwendung als Zerspanungsmaterial zu spröde. Die Wendeschneidplatte würde unter den bei einem Zerspanungsprozeß herrschenden Bedingungen zerbrechen.

Eine alkalische Lösung von Wasserstoffperoxid eignet sich nicht zur selektiven Entschichtung von titanhaltigen Hartstoffschichten. Die Oxidation ist völlig ungerichtet. Die Oxidationskraft des Wasserstoffperoxids ist ausreichend, um die Hartstoffschicht zu oxidieren und eine Ablösung zu erreichen. Der titanhaltige Hartstoff, TiN oder

(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N), wird jedoch nicht selektiv oxidiert. Neben dem Hartstoff wird auch das Wolframcarbid oxidiert und korrodiert. Es kommt es zu einem erheblichen Abtrag des Werkzeugmaterials und einer Veränderung der Abmessungen.

Dies entspricht nicht den mit der vorliegenden Arbeit verfolgtem Ziel, das Hartmetall in seinen Abmessungen und seiner Konsistenz möglichst unverzehrt zu lassen.

Die Oxidation des Hartmetalls muß in einem Ätzverfahren vermieden oder vermindert werden. Diese Zielsetzung kann durch die Komplexierung des oxidierten Titans erreicht werden, da sie eine Erhöhung der Ätzrate und eine Verkürzung der Ätzdauer bewirkt.

Durch die Reaktion mit den Komplexbildnern werden die Titankationen in Form von Komplexen solvatisiert. Es entsteht ein Konzentrationsgefälle in Richtung der Ätzlösung, das die Komplexierung der Titankationen beschleunigt und einen schnelleren Abbau der titanhaltigen Hartstoffschichten bewirkt.

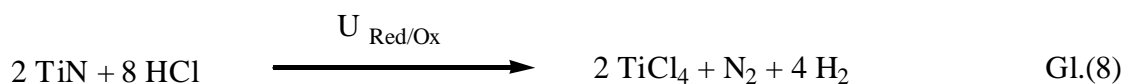
Die freigelegten Oberflächen des Hartmetalls, bestehend aus dem Wolframcarbid und den Bindemetallen Cobalt und Nickel, wird der oxidierenden Lösung wesentlich kürzer ausgesetzt. Dies hat einen geringeren Abtrag des Hartmetalls zur Folge, da die oxidative Abbaureaktion der Hartstoffbeschichtung frühzeitiger abgebrochen werden kann.

### 3 Ätzen von Titanlegierungen

#### 3.1 Einführende Bemerkungen

Das Ätzen bzw. Entfernen von Titanlegierungen wird in der Industrie seit längerer Zeit verfolgt und hat zur Patentanmeldung verschiedener Verfahren geführt.<sup>2,30-32,69</sup> Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich in den verschiedenen Anwendungsgebieten und in ihren Methoden. Als gemeinsame Zielsetzung wird nur das Ablösen der titanhaltigen Hartstoffschicht verfolgt, nicht der Erhalt der Konsistenz des Grundmaterials.

Für Verfahren, die zum Reinigen von mit Titannitridablagerungen verschmutzten Reaktorgehäusen oder zum Ablösen von Titannitridbeschichtungen von Gläsern vor dem Einschmelzen entwickelt wurden, wird die einfache elektrische Oxidation benutzt. Dabei wird die Titannitridbeschichtung als Anode einer elektrischen Zelle geschaltet und mit einem hohen elektrischen Potential oxidiert.<sup>69</sup> Die Titannitridschicht löst sich unter Freisetzung von Stickstoff auf, wie in Gl.(8) formuliert.



Da als Elektrolyt meist wässrige, HCl-haltige Lösungen verwendet werden, entsteht in einem ersten Reaktionsschritt Titantetrachlorid, das in einem sich direkt anschließenden zweiten Reaktionsschritt zu hydratisiertem  $\text{TiO}_2$  abreagiert, wie in Gl.(9) dargestellt:



Beide Verfahren sind Anwendungen, bei denen die Präzision bzw. die Unversehrtheit der Werkstoffoberfläche eine untergeordnete Rolle spielt. Gläser verhalten sich weitgehend chemisch inert gegenüber Oxidationsmitteln oder elektrischen Potentialen. Eine selektive Abtrennung von titanhaltigen Hartstoffschichten von Glasoberflächen ist daher leicht durch Anlegen eines elektrischen Potentials zu erreichen. Im Falle von Reaktorgehäusen, die hauptsächlich aus Hartmetallen oder Metallegierungen gefertigt sind, kommt es zu einem Abtrag des Werkstoffmaterials, wie in Abb.10 (S.29) am Beispiel einer Wendeschneidplatte dokumentiert. Der im Zuge des Reinigungsprozesses erfolgte Abtrag ist jedoch im Vergleich zur Dicke der Reaktorwandungen meist vernachlässigbar klein und wird bewußt in Kauf genommen.

Neben den elektrischen Methoden sind Verfahren, die auf physikalischen oder kombinierten chemisch-physikalischen Methoden, wie das Sputtern oder das reaktive Plasmaätzen, beruhen im Gebrauch.

Dabei wird oberhalb der Titannitridschicht ein Plasma, meist bestehend aus Argongas, gezündet. Durch Einspeisung von perfluorierten Verbindungen oder den elementaren Halogenen in das Plasma werden reaktive Ionen gebildet. Die entstehenden Ionen werden durch das Potentialgefälle innerhalb des Plasmas auf die Titannitridoberfläche hin beschleunigt und reagieren unter Bildung flüchtiger Verbindungen und Freisetzung des Stickstoffs mit dem Titannitrid ab. Mit dieser Methode gelingt es, die Titannitridschicht durch das präzise Einstellen des Energiegehalts des Plasmas selektiv abzutragen, da die einzelnen Komponenten unterschiedliche Ionisierungsenergien haben. Durch die Reaktion mit den Fluoridionen entstehen flüchtige Titanfluoride, die leicht von der Oberfläche sublimieren und zu einer weiteren Verwendung aufgefangen werden können.

Diese Methode ist aufgrund der niedrigen Prozeßtemperatur sehr materialschonend. Die Toxizität, Korrosivität und die hohen Kosten der verwendeten Materialien hemmen jedoch den großtechnischen Einsatz.

Das Sputtern ist eine rein physikalische Methode, bei der schwere Argonionen, die in einem Plasma erzeugt werden, durch ein Potentialgefälle auf die Titannitridoberfläche hin beschleunigt werden. Durch die kinetische Energie der beschleunigten Teilchen werden die einzelnen Atome aus der Oberflächenbeschichtung herausgeschlagen und ionisiert. Da der Prozeß nicht selektiv auf Titan ist, kommt es zu einem erheblichen Abbau des Grundmaterials, der jedoch sehr gleichmäßig erfolgt. Daher wird das Sputtern meist zum Säubern von Oberflächen benutzt, um die Beschichtung vorzubereiten.<sup>16,17</sup>

Die verwendeten Methoden weisen Nachteile auf, die das Abtragen von titanhaltigen Hartstoffschichten von Hartmetalloberflächen behindern. Dabei ist die Selektivität des Ätzevorganges in Bezug auf Titan von entscheidender Bedeutung.

Im Gegensatz zu den vorgestellten Methoden sind Naßchemische Verfahren wesentlich besser geeignet, um titanhaltige Hartstoffschichten gezielt abzulösen.<sup>71</sup> Ein anschließendes Polieren der entschichteten Oberflächen vor dem Wiederbeschichten ist aufgrund des sehr unregelmäßigen Abtrags der Beschichtung und Werkstoffoberfläche bei diesen Verfahren unbedingt notwendig. Das einzige industrielle verwendbare naßchemische Oxidationsmittel, das ein ausreichendes Oxidationspotential zum Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten aufweist, ist das Wasserstoffperoxid.

Es wird als 35%-ige wässrige Lösung bei 70-80°C Badtemperatur zum Ätzen der Hartstoffbeschichtungen eingesetzt.<sup>32</sup> Wasserstoffperoxid reagiert unter vollständiger, rückstandsloser Zersetzung mit den Hartstoffschichten. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen Prozessen, bei denen Abfall- und Nebenprodukte entstehen.

In Abb.12 ist die REM-Aufnahme einer mit Titannitrid beschichteten Wendeschneidplatte dargestellt, die mit einer alkalischen 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung bei 70 °C behandelt wurde. Die Reaktion wurde in einem stark alkalischen Medium durchgeführt, um die Oxidationspotentiale für das Titannitrid möglichst weit abzusenken.

Deutlich ist der unkontrollierte Materialabtrag zu erkennen. Die Bindemetallmatrix, bestehend aus Cobalt und Nickel, wurde von der Wasserstoffperoxidlösung korrodiert. Die einzelnen Wolframcarbidkörner, die durch das Oxidationsmittel stark angeätzt sind, sind deutlich zu erkennen. Der Ätzvorgang ist nicht kontrollierbar, da der autokatalytische Zerfall des Wasserstoffperoxids in Form einer Kettenreaktion unter Bildung von Sauerstoffradikalen bei der verwendeten Badtemperatur einsetzt.<sup>72</sup> Die freigesetzten Sauerstoffradikale reagieren unkontrollierbar mit der Hartstoffschicht und dem unter der Beschichtung liegenden Hartmetall ab. Dabei wird die Reaktion durch die freigesetzte Reaktionswärme beschleunigt, da die Badtemperatur und damit die Zerfallsrate des Wasserstoffperoxids angehoben wird. Die Reaktion eskaliert und ist nicht mehr zu kontrollieren. Die Abbaureaktion kommt erst zum Stillstand nachdem das Wasserstoffperoxid restlos abreagiert und verbraucht ist.

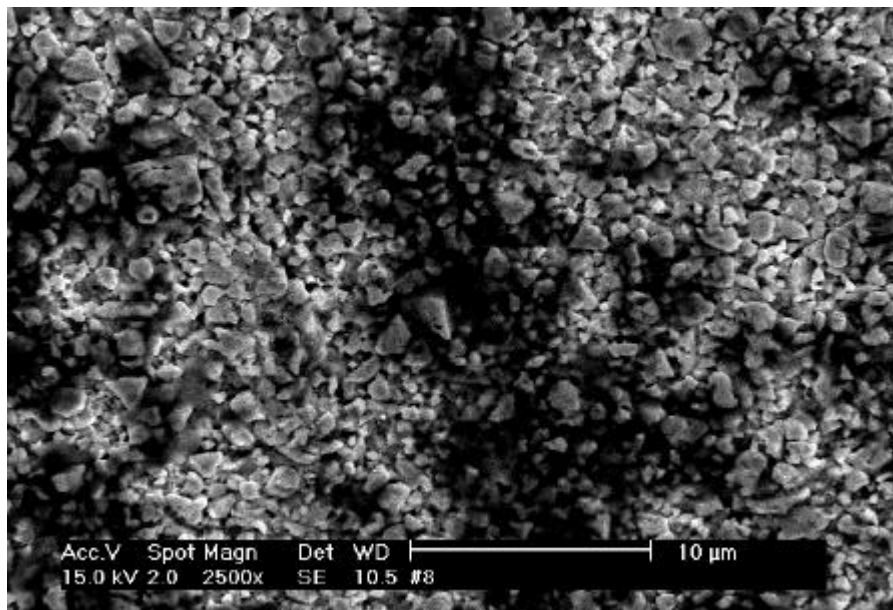


Abb.12:REM-Aufnahme einer mit Titannitrid beschichteten Wendschneidplatte (K10); behandelt mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung bei einer Badtemperatur von 70°C.

Ein alternatives naßchemisches Ätzverfahren zum Ätzen von titanhaltigen Hartstoffbeschichtungen mit Wasserstoffperoxid stellt die Verwendung von verdünnter Salpetersäure dar. Da die Salpetersäure ein wesentlich geringeres Oxidationspotential als das  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufweist, wird eine Ätzdauer von bis zu 50 Stunden benötigt. Da bei diesem Verfahren die teilweise freigelegte Hartmetalloberfläche über einen langen Zeitraum den oxidativen Bedingungen ausgesetzt ist, kommt es zu einem erheblichen Abbau an Hartmetall. Dies erfordert eine mechanische Nachbehandlung der entschichteten Oberflächen.<sup>32</sup>

Ein Nachpolieren ist mit einem Materialabtrag verbunden und damit ein Verzicht auf die Paßgenauigkeit, die bei Bohren oder Wendeschneidplatten nur eine geringe Priorität hat. Hartstoffbeschichtete Maschinenteile müssen jedoch nach der Wiederbeschichtung mit Titannitrid die gleichen Abmessungen aufweisen, wie vor der Entschichtung. Ein unkontrollierter und ungleichmäßiger Materialabtrag durch das Ätzen ist nicht tolerierbar, da die Toleranz für die Paßgenauigkeit meist nur wenige Hundertstel Millimeter beträgt.

### 3.2 Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten

Die selektive Oxidation bzw. Ablösung von titanhaltigen Korrosionsschutzschichten durch das Anlegen eines hohen elektrischen Oxidationspotentials oder die Verwendung eines Oxidationsmittels mit entsprechendem Oxidationspotential gelingt nicht. Die Korrosionsschutzschichten haben anwendungsbedingt ein höheres Oxidationspotential als die verwendeten Grundmaterialien.<sup>47</sup> Die elektrochemische Ähnlichkeit des Hartmetalls mit dem Hartstoff erschwert eine einfache Oxidation. Die niedrigeren Oxidationspotentiale der Hartmetallkomponenten führen zu einer Auflösung der freigelegten Hartmetalloberflächen, bevor die Titannitridbeschichtung restlos oxidiert wird.

Die Cobaltmatrix, in die das Wolframcarbid eingebettet ist, wird aufgelöst. Dadurch kommt es zu einem Abtrag der Hartmetalloberfläche und einer Veränderung ihrer tribologischen Eigenschaften.<sup>38</sup> Dies geschieht nicht gleichmäßig, sondern vollkommen unkontrolliert. Mit steigendem Titananteil im Hartmetall wird dieser Effekt erhöht. Im Zuge des Ätzprozesses



kommt es zur vollständigen Auflösung der Materialoberfläche. Ein ähnliches Bild ergibt sich durch das Anlegen eines ausreichend hohen Oxidationspotentials, bei dem die Titanitridschicht als Anode fungiert.<sup>69</sup> Die Ablösung ist gleichmäßiger als mit Wasserstoffperoxid, aber nicht ausreichend selektiv auf Titan.

Die Selektivität des Prozesses ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit des Ätzens und der damit verbundenen Ätzrate. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Konzentration von Hartstoff- bzw. Hartmetallkomponenten nach der Oxidation in der Ätzlösung bestimmt.

Ein Komplexbildner, der sehr unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für die einzelnen Hartmetallkomponenten aufweist oder ausschließlich mit den Hartstoffkomponenten Komplexe bildet, kann die Hartstoffschicht gezielt ablösen. Es kommt zu einer zeitlichen Abfolge des Konzentrationsanstiegs der einzelnen Komplexe in der Ätzlösung. Ist die Reaktion für die Hartstoffkomponenten wesentlich schneller als für die Hartmetallkomponenten, so resultiert ein selektives Ablösen der titanhaltigen Hartstoffschichten von den Hartmetallen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von verschiedenen Parametern, wie der Reaktionstemperatur, der Art der Komplexbildner in der Ätzlösung, aber auch von dem verwendeten Lösemittel beeinflusst.

Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur ist im allgemeinen eine Beschleunigung der Reaktion zu erwarten. Die Aktivierungsenergie wird durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur erniedrigt. Da dies sowohl für die Hartstoff- wie für die Hartmetallkomponenten gilt, ist eine Erhöhung der Selektivität des Ätzprozesses für titanhaltige Hartstoffschichten durch Temperaturanstieg nicht zu erwarten.

Als Komplexbildner sind Chelatliganden prädestiniert, da sie aufgrund des Chelateffekts sehr stabile Komplexe bilden. Ein erneutes Freisetzen von Kationen nach der Komplexbildung, d.h. ein Zerfall des Komplexes, ist nicht zu erwarten.<sup>73</sup>

Als Komplexbildner, die einen Chelateffekt aufweisen und gleichzeitig biologisch abbaubar sind, kommen einfache Carbonsäure in Frage, wie die Oxalsäure oder die Citronensäure. Beide Carbonsäuren sind in Wasser gut löslich und reagieren mit den während der Ätzreaktion entstehenden Titanylionen zu Komplexen ab.<sup>74</sup>

Als ein weiterer Einfluß auf die Ätzreaktion sind die Folgereaktionen der gelösten Ionen mit dem verwendeten Lösemittel oder anderen Komponenten der Ätzlösung zu berücksichtigen. Als ein Beispiel für Folgereaktionen der gebildeten Ionen, sind die Reaktionen der Titanylionen mit dem wässrigen System anzuführen. In einem wässrigen System reagieren die gebildeten Titanylionen in einer mehrstufigen Reaktion mit dem Wasser zu Titandioxid ab. Das Titandioxid bildet auf der Oberfläche eine Passivierungsschicht, die einen weiteren Abbau der Hartstoffschicht verhindert. Das Ätzen der Hartstoffschicht kommt zum Erliegen.

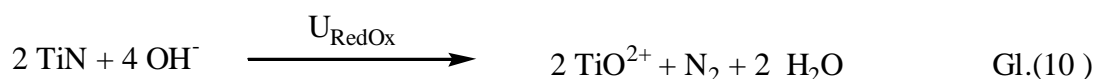
Ein weiteres Beispiel für eine Nebenreaktion des eigentlichen Ätzprozesses ist die Reaktion der während des Ätzens gebildeten Wolframionen mit dem Wasser. Es werden durch die Reaktion mit dem wässrigen System Wolframoxide gebildet, die eine unter den Reaktionsbedingungen chemisch fast inerte Oberfläche ausbilden. Diese Passivierungsschicht verhindert einen weiteren oxidativen Abbau des Wolframcarbids und somit die Korrosion des Hartmetalls.

## 4 Ätzen in wässrigen Systemen

### 4.1 Einführende Bemerkungen

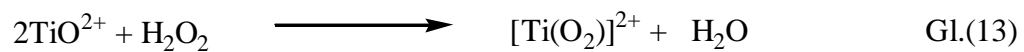
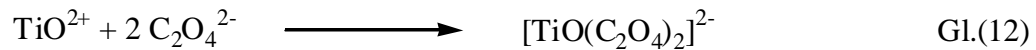
#### 4.1.1 Oxidation des Titannitrids im wässrigem System

Wird das Titannitrid in einem wässrigen, stark alkalischen System oxidiert, kommt es zur Bildung von elementarem Stickstoff, der aus der Ätzlösung ausgast, und Titanoxidionen, die mit dem Wasser weiter unter Bildung von Titandioxid reagieren, wie in Gl.(10) und Gl.(11) für eine anodische Oxidation mit Hilfe einer Spannungsquelle dargestellt. Das gebildete Titandioxid verbleibt auf der Oberfläche des geätzten Werkstücks und geht nicht in Lösung. Es bildet sich eine passivierende Schutzschicht vor weiterer Oxidation, die mit Hilfe von mechanischen Scherkräften leicht ablösbar ist.<sup>76</sup>



Um die Bildung dieser Passivierungsschicht zu vermeiden, muß der zweite Reaktionsschritt zur Bildung der Titanoxidionen vermieden werden. Dies geschieht durch Komplexierung mit geeigneten Komplexbildnern, z.B. mit einfachen Carbonsäuren wie der Oxalsäure. Eine alternative Möglichkeit bietet die Reaktion der Titanoxide mit Wasserstoffperoxid zu den Titanperoxiden, die wiederum mit den Komplexbildnern abreagieren können, wie in Gl.(13) und Gl.(14) formuliert.<sup>74,75</sup>

Durch eine kontinuierliche Komplexierung wird die Bildung von Titandioxid und die damit verbundene Ausbildung einer passivierenden Korrosionsschutzschicht auf der Werkstückoberfläche verhindert. Der kontinuierliche oxidative Abbau der titanhaltigen Hartstoffschicht wird nicht behindert.



Die Komplexbildung bewirkt ein schnelleres Lösen der Titanoxidionen in Form der gebildeten Komplexe von der Subtratoberfläche und beschleunigt den oxidativen Abbau der Hartstoffschicht im Vergleich zur alleinigen Verwendung eines Oxidationsmittels zum Ätzen der titanhaltigen Oberflächen.

Die gebildeten Komplexe fallen als Salze aus der Ätzlösung aus und können auf diese Art und Weise aus dem Prozeß entfernt werden ohne den eigentlichen Ätzevorgang zu unterbrechen. Es entsteht ein Konzentrationsgefälle in Richtung der Ätzlösung, das den Lösevorgang der gebildeten Titanoxidkomplexe weiter unterstützt und beschleunigt.

Für die Oxidation von Titannitrid wird ein pH-Bereich von 8-9 bevorzugt, da mit steigendem pH-Wert das Oxidationspotential für Titannitrid abnimmt und die Oxidation mit Wasserstoffperoxid ermöglicht. Ein extrem hoher pH-Wert wird vermieden, da die Oxidationspotentiale der Hartmetallkomponenten im stark alkalischen Bereich zu sehr abgesenkt sind.<sup>77</sup>

Bei einem höheren, alkalischen pH-Wert kommt es aufgrund der erheblich niedrigeren Oxidationspotentiale zu Nebenreaktionen der Hartmetallkomponenten Cobalt und Nickel mit der Ätzlösung. Diese Reaktion trägt zu einem zusätzlichen Abbau der Bindephase im

Hartmetall bei. Das Hartmetall, das sich direkt unter der Hartstoffschicht befindet, wird oxidiert und abgebaut. Die titanhaltige Hartstoffschicht verliert ihre Bindung zur Hartmetalloberfläche. Es resultiert ein frühzeitiges Abplatzen der Hartstoffe. Die freigelegte Hartmetalloberfläche wird den oxidierenden Bedingungen des Ätzprozesses länger ausgesetzt. Dies führt zu einem verstärkten Abbau des Hartmetalls im Bereich der Abplatzungen.

#### 4.1.2 Oxidation des Aluminiumnitrids im wässrigen System

Das Aluminiumnitrid, das mit dem Titannitrid die metastabile Mischung Titanaluminiumnitrid ( $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ ) bildet, zerfällt im alkalischen Medium nach der Oxidation der Nitridionen zum elementaren Stickstoff.<sup>50</sup> Die freigesetzten Aluminiumkationen reagieren mit dem Wasser unter Bildung des amphoteren Aluminiumhydroxids. Je nach pH-Wert fällt es als flockiger Rückstand aus oder liegt als gelöstes Aluminiumhydroxid in der Lösung vor.<sup>78</sup>



Da das Aluminium ein wesentlich kleineres Oxidationspotential als das Titan besitzt, wird für die Oxidation des Titanaluminiumnitrids kein höheres Oxidationspotential als zum Ätzen der Titannitridoberflächen benötigt.<sup>77</sup> Das Oxidationspotential der Nitridionen wirkt limitierend auf die Oxidation des Aluminiumnitrids.

Das Titanaluminiumnitrid zerfällt bei einem Potential, das größer ist als 1,3V bei einem pH-Wert von 8-9, in seine Bestandteile. Die freigesetzten Aluminiumionen bilden im wässrigen, alkalischen System keine anhaftende Passivierungsschicht aus Aluminiumhydroxid wie die vergleichbaren Titanoxide. Ein schnellerer Abbau der Beschichtung aus Titanaluminiumnitrid im Vergleich zum Titannitrid ist die Folge.

Bei hohen Temperaturen von mehr als 800°C wird das Aluminiumnitrid durch den Luftsauerstoff zu Aluminiumoxid oxidiert, das eine wirksame Passivierungsschicht auf der Oberfläche des beschichteten Werkstücks ausbildet.<sup>50-52</sup> Aluminiumoxid fungiert als Diffusionssperrschicht für den Luftsauerstoff, aber auch für das legierte Titan. Das Titan wird nicht weiter oxidiert und es kommt zu keinem Abbau der titanhaltigen Beschichtung. Die Ausbildung einer Passivierungsschicht aus Aluminiumoxid setzt bei hohen Temperaturen oberhalb 600°C ein. Diese Temperaturen sind bei Zerspanungsprozessen erreichbar. Gebrauchte mit Titanaluminiumnitrid beschichtete Wendeschneidplatten weisen daher ein Schichtsystem aus Aluminiumoxid und der titanhaltigen Legierung auf, wie in Kap.1.3 beschrieben.<sup>50</sup> Diese Passivierungsschicht muß vor Beginn des Ätzprozesses durch die Behandlung mit starken Säuren entfernt werden.

Die Ausbildung der Passivierungsschicht erfolgt in einem wässrigen System unter Normalbedingungen nicht. Das Aluminiumnitrid wird oxidiert und reagiert zu Aluminiumhydroxid ab. Es resultiert ein sukzessiver Abbau der Hartstoffbeschichtung.

#### 4.1.3 Oxidation der Hartmetallkomponenten im wässrigen System

Bei der Wahl des pH-Bereichs für die Oxidation von titanhaltigen Beschichtungen in wässrigen Systemen, sind neben der Absenkung des Oxidationspotentials des Titannitrids mit steigendem pH-Wert, auch die möglichen Nebenreaktionen der Hartmetallkomponenten zu berücksichtigen. Die Oxidationspotentiale der Hartmetallkomponenten sind niedriger als das von Titannitrid, so daß die Komponenten oxidiert werden sobald sie der oxidierenden Ätzlösung ausgesetzt sind.<sup>77</sup> Mit steigendem pH-Wert sinken die Oxidationspotentiale der Hartmetallkomponenten rapide ab.

Ein extrem hoher pH-Wert wird vermieden, da in einem stark konzentrierten alkalischen Medium das oxidierte Cobalt, das zunächst nach der Oxidation ein schwer lösliches Cobalhydroxid auf der Substratoberfläche bildet, in Form von komplexen Hydroxiden gelöst

wird.<sup>79</sup> Das als Passivierungsschicht für das Hartmetall fungierende Cobalhydroxid wird abgetragen. Es resultiert eine fortschreitende Oxidation des Cobalts und ein erheblicher Abbau der Bindemetallmatrix.



Für das elementare Nickel, das in einem wesentlichen geringeren Prozentsatz als Bindemetall in einigen Hartmetallsorten verwendet wird, gilt ein ähnlicher Abbaumechanismus.<sup>80</sup> Durch das Lösen des Nickels wird die Bindemetallphase oxidiert. Die in der Matrix eingebetteten Wolframcarbidkörner werden freigelegt und treten aus der Matrix hervor.



Das Wolframcarbid, das die Hauptkomponente des Hartmetalls darstellt, reagiert mit dem Wasser in mehreren Reaktionsschritten zu Wolframaten. Die in dem pH-Bereich von 8-9 langsam zu Polywolframaten kondensieren.<sup>81</sup>

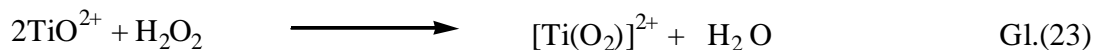
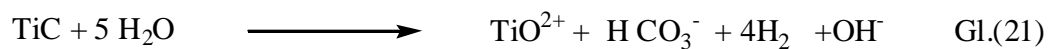
Die ausgebildete Oxidschicht bildet eine festhaftende Passivierungsschicht, die das Wolframcarbid vor weiterer Oxidation schützt. Das Oxid ist chemisch inert gegenüber den verwendeten Ätzlösungen. Daher erfolgt keine weitere Auslösung des Wolframcarbids aus dem Hartmetall.

Bei einer weiteren Oxidation des Hartmetalls wird hauptsächlich die Bindephase, die aus Cobalt und Nickel besteht, um die Wolframcarbidkörner herum aufgelöst. Es kommt zu einer Herauslösung der Wolframcarbidkörner aus der Bindemetallmatrix. Durch diesen Prozeß

werden die tribologischen Eigenschaften des Hartmetalls entscheidend verändert. Das Material verliert mit dem Bindemetall seine Zähigkeit. Es wird sehr spröde und brüchig.<sup>38</sup>

In einigen Zerspanungsklassen für langspanende Materialien (P25), wie z.B. Stahl, wird das Titancarbid neben dem Wolframcarbid als weiterer Hauptbestandteil dem Hartmetall zugesetzt, um dem Material eine größere Duktilität zu verleihen.

Das Titancarbid ist als Einlagerungsverbindung dem Titannitrid chemisch so ähnlich, daß ein Abbau des Titancarbids durch verwendete Ätzlösungen nicht zu vermeiden ist. Das Oxidationpotential der Carbidionen ist zudem niedriger als das der Nitridionen. Wird das Titancarbid über einen längeren Zeitraum dem Oxidationspotential und der Ätzlösung ausgesetzt, kommt es zur Bildung von Titanylionen, die mit der Ätzlösung zu Komplexen oder Titandioxid weiter reagieren können. Dabei folgt der Ätzvorgang dem gleichen Abbaumechanismus, wie er vom oxidativen Abbau der Titannitridoberflächen bekannt ist.



Da das Titancarbid bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel keine Passivierungsschicht wie das Wolframcarbid ausbildet, kommt es zu einem verstärkten Abbau von Hartmetall bei Materialien der langspanenden Zerspanungsklassen durch die Bildung von Titanperoxiden.

Das Ätzen der titanhaltigen Beschichtungen sollte bei einem pH-Wert von 8-9 erfolgen. In diesem leicht alkalischen Medium sind die Oxidationspotentiale für die Oxidation von



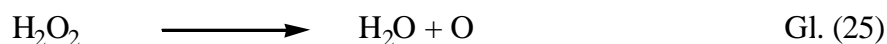
Titannitrid optimal und der Abbau der Bindemetalle durch herabgesetzte Oxidationspotentiale nicht sehr ausgeprägt.

## 4.2 Ätzen mit Wasserstoffperoxid im wässrigen System

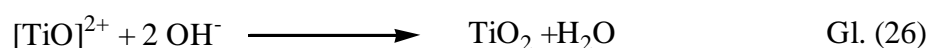
### 4.2.1 Der Reaktionsmechanismus

Um Titannitrid und Titanaluminiumnitrid zu oxidieren muß ein Oxidationspotential aufgebracht werden, das größer als 1,3V ist, um die Nitridionen, die auf der Subtratoberfläche ein Schutzpotential aufbauen, zu oxidieren.<sup>47,48</sup> Das einzige naßchemische Oxidationsmittel, welches über ein derartig hohes Oxidationspotential verfügt, ist das Wasserstoffperoxid.

Das Wasserstoffperoxid-Molekül gewinnt seine hohe Oxidationskraft in einem wässrigen System aus seinem autokatalytischen Zerfall unter Bildung von Sauerstoffradikalen:<sup>72</sup>



Diese Radikale reagieren in einer Oberflächenreaktion in situ mit den Titannitrid. Dabei werden die Titankationen in den wässrigen Ätzlösungen zu Titanoxiden und die Nitridionen zu elementarem Stickstoff oxidiert, der aus der Lösung ausgast. Die gebildeten Titanoxide bleiben auf der Oberfläche des Werkstücks zurück.<sup>82</sup> Diese reagieren unmittelbar in einem zweiten Reaktionsschritt mit dem Wasserstoffperoxid zu Titanperoxiden oder mit den Hydroxidionen in den leicht alkalischen Medium zu einem geringen Prozentsatz zu Titandioxiden.<sup>83</sup>



Die gebildeten Titanperoxide werden qualitativ durch die charakteristische gelbe Färbung und infrarotspektroskopische Untersuchungen der verbrauchten Ätzlösung nachgewiesen.<sup>84,85</sup> Im Infrarotspektrum finden sich die charakteristischen Banden der Titanperoxidgruppe bei 799  $\text{cm}^{-1}$  und 612  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Ätzreaktion

Entscheidend für den oxidativen Abbau der titanhaltigen Hartstoffschichten mit Hilfe von Wasserstoffperoxid ist der autokatalytische Zerfall des  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Erst durch die Bildung der Radikale bei der Zersetzungsreaktion gewinnt das Wasserstoffperoxid seine Oxidationskraft. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser katalytischen Reaktion ist stark temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur ist die Geschwindigkeit des Zerfalls unmerklich klein. In Standflaschen ist Wasserstoffperoxid über einen längeren Zeitraum stabil. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer beschleunigten Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids. Der fortschreitende exotherme Zerfall des Wasserstoffperoxids führt zu einer kontinuierlichen Erwärmung der Reaktionslösung.<sup>72</sup> Ohne Kühlung resultiert ein unkontrollierter Temperaturanstieg der Ätzlösung, der die Reaktion weiter beschleunigt und eskalieren läßt.

Für den oxidativen Abbau der titanhaltigen Hartstoffschichten muß ein optimaler Temperaturbereich gefunden werden, innerhalb dessen die Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids und damit verbunden die Oxidationswirkung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  kontrollierbar ist.

Um den optimalen Temperaturbereich für die oxidative Abbaureaktion der Hartstoffschichten zu ermitteln wird als Indikator die Cobaltionenkonzentration in der Lösung beim Ätzen einer unbeschichteten Wendeschneidplatte verfolgt. Die Cobaltionenkonzentration in der Ätzlösung zeigt den oxidativen Abbau der Bindemetallmatrix an und damit den oxidativen Angriff auf die Hartmetalloberfläche. Da das Bindemetall Cobalt das niedrigste Oxidationspotential aufweist und durch das  $\text{H}_2\text{O}_2$  sehr leicht oxidiert wird, kann es als Indikator für die Konzentration der Sauerstoffradikale in der Ätzlösung und damit für die entwickelte Oxidationskraft des Wasserstoffperoxids verwendet werden.

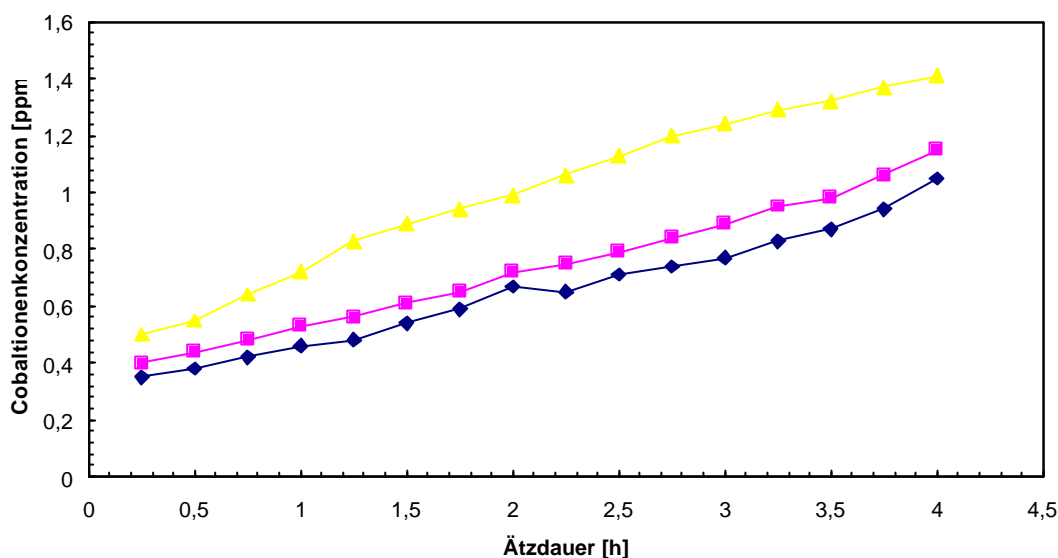


Abb.13 Konzentrationsverlauf der Cobaltionen in der Ätzlösung während des Ätzprozesses.

In Abb.13 ist die Cobaltkonzentration der Ätzlösung in Abhängigkeit von der Zeit für Badtemperaturen von 50°C (Rauten), 60°C (Vierecke) und 70°C (Dreiecke) aufgetragen. Die Cobaltionenkonzentration wird mittels der Atomabsorptionsspektren der Ätzlösungen bestimmt. Nach Beginn der Ätzreaktion wird alle 15 Minuten eine 2ml-Probe der Ätzlösung gezogen.

Ab einer Badtemperatur von 50° ist ein oxidativer Abbau der Bindemetallmatrix durch die AAS-Messungen meßbar und beobachtbar. Bis zu einer Badtemperatur von 60°C steigt die Cobaltkonzentration nur mäßig an. Bei einer Badtemperatur von 70°C ist ein sprunghafter Konzentrationsanstieg in der Ätzlösung meßbar. Oberhalb einer Temperatur von 70°C wird der autokatalytische Zerfall des Wasserstoffperoxids durch die erhöhte Temperatur erheblich beschleunigt. Die Bildungsreaktion der Radikale ist nur noch schwer zu kontrollieren. Ab einer Temperatur von 80°C ist die Zerfallsreaktion so heftig, daß ein Aufschäumen der Reaktionslösung und ein heftiges Abreagieren der Ätzlösung resultiert. Erst wenn das Wasserstoffperoxid restlos abreagiert ist, kommt die Abbaureaktion zum Stillstand. Eine Messung der Cobaltkonzentration in der Ätzlösung kann nicht mehr erfolgen.

---



---

Ätzdauer [h]	Cobaltionenkonz. [ppm] bei 50°C	Cobaltionenkonz. [ppm] bei 60°C	Cobaltionenkonz. [ppm] bei 70°C
0,25	0,35	0,40	0,50
0,50	0,38	0,44	0,55
0,75	0,42	0,48	0,64
1,00	0,46	0,53	0,72
1,25	0,48	0,56	0,83
1,50	0,54	0,61	0,89
1,75	0,59	0,65	0,94
2,00	0,67	0,72	0,99
2,25	0,65	0,75	1,06
2,50	0,71	0,79	1,13
2,75	0,74	0,84	1,20
3,00	0,77	0,89	1,24
3,25	0,83	0,95	1,29
3,50	0,87	0,98	1,32
3,75	0,94	1,06	1,37
4,00	1,05	1,15	1,41

---



---

Tab.3: Meßwerte der AAS-Messungen zur Bestimmung der Cobaltkonzentration in den Ätzlösungen.

Für die Durchführung der verschiedenen Ätzversuche ist eine Badtemperatur von 60°C als optimal anzusehen. Bei dieser Temperatur wird durch die Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids eine für den kontinuierlichen oxidativen Abbau der titanhaltigen Hartstoffschichten ausreichende Konzentration an Sauerstoffradikalen freigesetzt. Die Reaktionsführung ist in diesem Temperaturbereich noch kontrollierbar.

#### 4.2.3 Oxidation von TiN-Oberflächen mit Wasserstoffperoxid im wässrigem System

Die ersten mit einer 35%-igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid durchgeführten Versuche dienten zum Nachweis des Reaktionsmechanismus zum oxidativen Abbau von Titannitridoberflächen. Die Ergebnisse werden als Grundlage zu einem Vergleich der bei den verschiedenen eingesetzten Ätzmethoden erzielten Resultate verwendet.

Um den für die Oxidation von Titannitrid optimalen pH-Wert von 8-9 während des gesamten Ätzvorgangs einzuhalten, wird der Wasserstoffperoxidlösung ein Phosphatpuffer zugesetzt. Dieser Phosphatpuffer reagiert mit den gebildeten Titankationen unter den Versuchsbedingungen nicht ab und dient allein zur Einhaltung des pH-Bereichs.<sup>86</sup>

Die mit Titannitrid beschichtete Wendeschneidplatte wird für den oxidativen Abbau in ein Becherglas mit 35%-iger Wasserstoffperoxidlösung über einen Zeitraum von 2 Std. eingetaucht. Die Badtemperatur wird mittels eines Thermostaten konstant bei 60°C gehalten. Nach einer Ätzdauer von 2 Std. ist der oxidative Abbau der Titannitridschicht abgeschlossen. Makroskopisch ist keine Titannitridbeschichtung auf der Wendeschneidplatte erkennbar, die Oberfläche der Wendeschneidplatte ist matt und weist keinen metallischen Glanz auf.

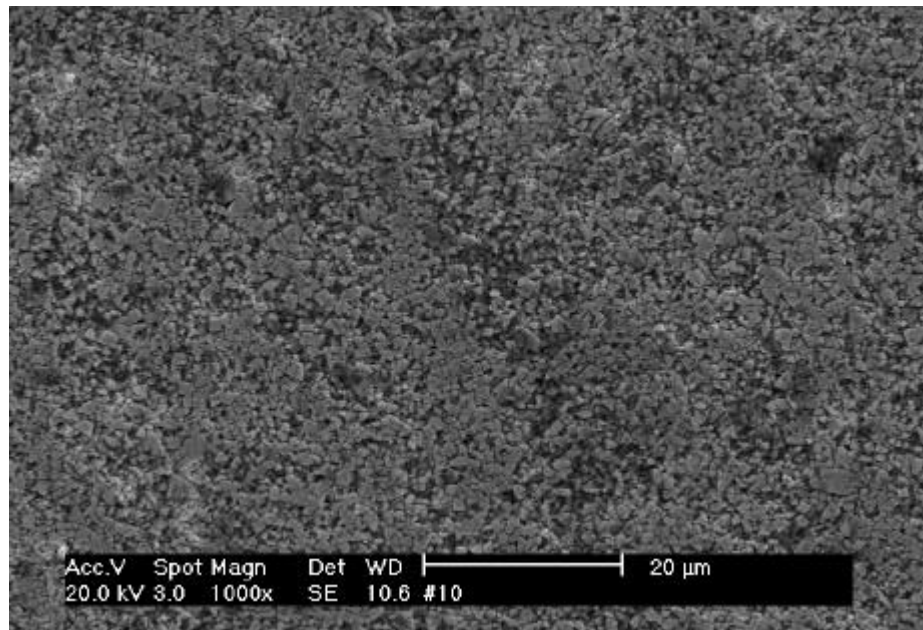


Abb.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Wendeschneidplatte geätzt mit einer 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung.



Abb.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Schneidkante einer Wendeschneidplatte geätzt mit einer 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung.

In den Abb.14 und Abb.15 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche und der Schneidkante der behandelten Wendeschneidplatte (K10) dargestellt.

Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich die angeätzte Oberfläche der Wendeschneidplatte. Die Bindephase, bestehend aus den Elementen Cobalt und Nickel, ist aus dem Hartmetall herausgelöst worden. Trotz des nicht sehr stark alkalischen Mediums ist der oxidative Abbau der Bindemetalle Cobalt und Nickel nicht zu vermeiden. Der qualitative und quantitative Nachweis von Cobalt in der Ätzlösung gelingt spektroskopisch anhand der Atomabsorptionsspektren der Ätzlösung.

Abb.14 zeigt die REM-Aufnahme der Schneidkante der Wendeschneidplatte in 1000-facher Vergrößerung. Die Schneidkante wurde durch die unkontrollierte Oxidation stark abgerundet. In diesem Bereich ist es zu einem erheblichen Abtrag des Hartmetalls gekommen. Die scharfe Kontur der Schneidkante ist nicht mehr erhalten.

Bedingt durch den starken oxidativen Abbau müßte die Schneidkante, wie auch die Oberfläche, der Wendeschneidplatte vor einer erneuten Beschichtung mit einer Hartstoffschicht mechanisch vorbehandelt werden. Der materielle Abtrag und die dadurch gebildeten Unebenheiten in der Oberfläche sind zu groß um den Erhalt der Abmessungen der Wendeschneidplatte zu gewährleisten.

#### 4.2.4 Ätzen von Titanaluminiumnitridoberflächen in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen

Das Titanaluminiumnitrid stellt eine metastabile Mischung der beiden Elementnitride dar.

Zum Ätzen von Titanaluminiumnitridoberflächen wird ebenfalls ein Oxidationspotential, das größer als 1,3V ist, benötigt.<sup>51</sup> Der oxidative Abbau der Hartstoffschicht wird durch die Oxidation der Nitridionen zu elementarem Stickstoff limitiert. Nach der Oxidation der Nitridionen zerfällt die metastabile Mischung in ihre Komponenten. Titanaluminiumnitridoberflächen sind unter den gleichen Bedingungen, die für das Ätzen von Titannitridbeschichtungen ermittelt wurden, oxidativ abbaubar. Versuche mit einer 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung, die zum Ätzen der Titanaluminiumnitridschicht verwendet wurde, bestätigen diese Hypothese.

Die erzielten Ergebnisse sind vergleichbar mit den durchgeführten Ätzversuchen für Titannitridoberflächen. Eine vollständige Ablösung der Titanaluminiumnitridbeschichtung wird in einem Zeitraum von 90 Minuten realisiert. Dieser beschleunigte Abbau der Beschichtung ist allein auf den Zerfall des Titanaluminiumnitrids bei einsetzender Oxidation der Nitridionen zurückzuführen. Durch diesen Zerfall des Titanaluminiumnitrids kommt es zu einem ungleichmäßigen Abbau der Hartstoffbeschichtung.

Der teilweise beschleunigte Abbau der Beschichtung von der Wendeschneidplattenoberfläche bedingt, daß das Hartmetall an den freigelegten Stellen den oxidierenden Bedingungen der Ätzlösung verstärkt ausgesetzt ist. Aufgrund der niedrigeren Oxidationspotentiale der Hartmetallkomponenten kommt es zu einem oxidativen Abbau des Hartmetalls unterhalb der Korrosionsschutzschicht.

Mit dem vorschreitendem Ätzen des Hartmetalls unterhalb der Hartstoffbeschichtung wird die Haftung der Beschichtung zum Hartmetall gelöst und die Titanaluminiumnitridoberfläche löst sich von der Wendeschneidplatte ab. Dies führt zu einem Lochfraß im Material, wie in Abb.16 bei einer mit Titanaluminiumnitrid beschichteten Wendeschneidplatte (K10) deutlich beobachtbar.



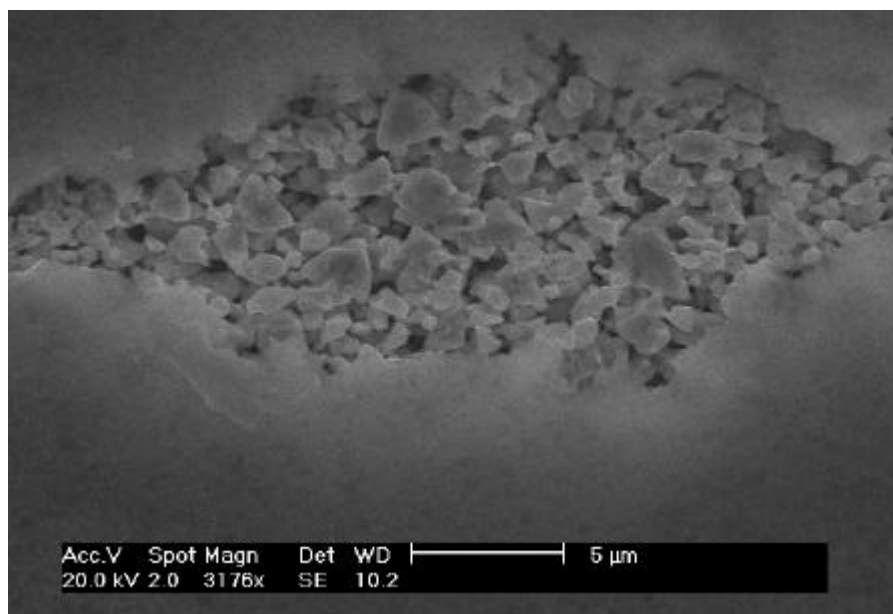


Abb.16: Lochfraß in einer Wendeschneidplatte aufgrund von zu schnellem Abbau der Hartstoffschicht.

Der beobachtete Lochfraß wird durch den columnaren und porösen Aufbau der Beschichtung, der durch den Herstellungsprozeß bedingt ist, zusätzlich begünstigt.<sup>43,44,87</sup> Durch die Poren der Beschichtung gelangt das Wasserstoffperoxid an das Hartmetall, das aufgrund seines geringen Oxidationspotentials direkt oxidiert wird. Dieser Lochfraß und das resultierende Abplatzen der Beschichtung sind zusätzliche Faktoren für einen schnelleren Abbau der Hartstoffschicht.

Die beim Ätzen von Titanaluminiumnitridoberflächen mit Hilfe von Wasserstoffperoxid erzielten Ergebnisse sind mit den entsprechenden Ätzversuchen für Titannitridoberflächen vergleichbar. Die ermittelten Versuchsbedingungen sind zum oxidativen Abbau der titanhaltigen Hartstoffschichten geeignet. Die Ätzreaktion ist nicht selektiv auf die Hartstoffbeschichtung, sondern greift auch das Hartmetall in einem erheblichen Ausmaß an. Cobalt- und Nickelionen werden durch das hohe Oxidationspotential des Wasserstoffperoxids oxidiert und aus der Bindemetallmatrix herausgelöst. Anhand von vergleichenden AAS-Messungen der Cobaltionenkonzentrationen in den Ätzlösungen kann ein deutlich beschleunigter oxidativer Abbau der Bindemetallphase für das Ätzen von  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  beobachtet werden.

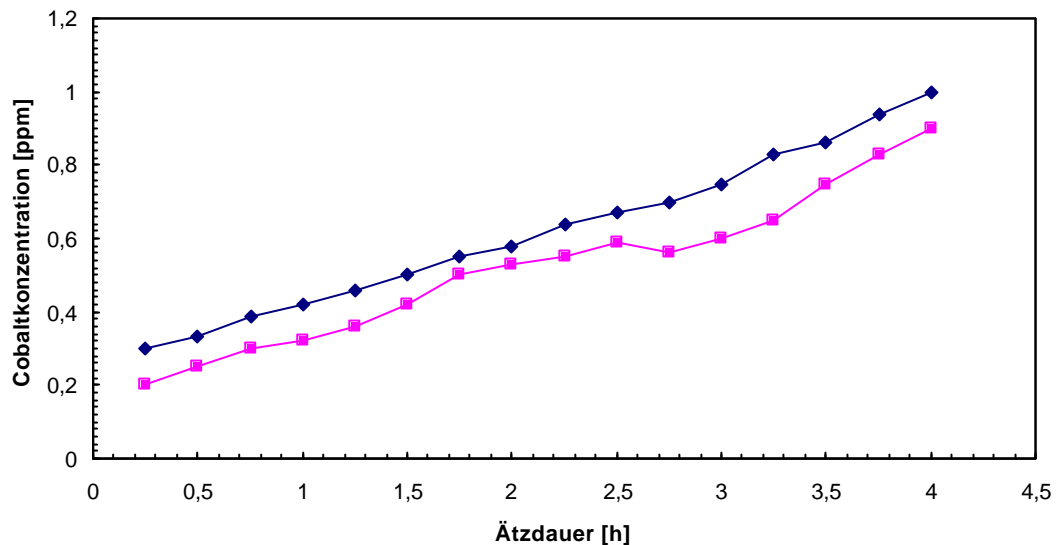


Abb.17: Vergleichende AAS-Messungen der Cobaltionenkonzentration über die Ätzdauer von 4 Std.;  
Vierecke = (TiAl)N-Beschichtung; Rauten = TiN-Beschichtung.

In Abb.17 ist die Cobaltionenkonzentrationen der Ätzlösungen für das Ätzen von TiN und  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  bei einer Badtemperatur von  $60^\circ\text{C}$  dargestellt. Es ist ein kontinuierlicher, gleichmäßiger Anstieg der Cobaltionenkonzentration durch den oxidativen Abbau der Bindemetallphase für beide Versuchsreihen zu beobachten.

Bedingt durch den beschleunigten Abbau der Hartstoffbeschichtung ist die Reaktionsdauer zum vollständigen Entfernen erheblich kürzer. Der Ätzprozeß wird vorzeitig abgebrochen. Der Materialabtrag beim Ätzen von Titanaluminiumnitridschichten ist daher wesentlich geringer als beim oxidativen Abbau von Titannitridbeschichtungen.

Ätzdauer  
[h]

Cobaltionenkonz.  
[ppm]

Cobaltionenkonz.  
[ppm]

---

	Ätzen von TiN	Ätzen von $(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})\text{N}$
0,25	0,30	0,20
0,50	0,33	0,25
0,75	0,39	0,30
1,00	0,42	0,32
1,25	0,46	0,36
1,50	0,50	0,42
1,75	0,55	0,50
2,00	0,58	0,53
2,25	0,64	0,55
2,50	0,67	0,59
2,75	0,70	0,56
3,00	0,75	0,60
3,25	0,83	0,65
3,50	0,86	0,75
3,75	0,94	0,83
4,00	1,00	0,90

---

Tab.4 : Meßergebnisse der vergleichenden AAS-Messungen für den oxidativen Abbau von TiN und  $(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})\text{N}$ .

Das Auflösen der Titanaluminiumnitridschicht unter Bildung von gasförmigen Stickstoff als Abbauprodukt kann makroskopisch verfolgt und qualitativ einfach durch die Bildung von Thenards Blau ( $\text{CoO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Aluminiumnachweis beobachtet werden.<sup>79</sup> Die quantitative Bestimmung des Aluminiums in der Ätzlösung mit Hilfe der AAS gelingt aufgrund der zu geringen Konzentration nicht.

### 4.3 Ätzen von Titannitridoberflächen mit Hilfe von Komplexbildnern

#### 4.3.1 Einführende Bemerkungen

Um ein erhebliches Abtragen des Hartmetalls bzw. das Herauslösen der Bindephase aus dem Hartmetall zu vermeiden, darf das Grundmaterial der Ätzlösung nur über einen möglichst kurzen Zeitraum ausgesetzt werden, da die niedrigen Oxidationspotentiale der Hartmetallkomponenten eine Oxidation bzw. Korrosion unterstützen.

Das Titannitrid muß idealerweise selektiv geätzt und die Ätzrate des Hartstoffs erhöht werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur hat zur Folge, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Dies bedeutet eine Verkürzung der Ätzdauer. Auf die Selektivität der Reaktion hat die Temperaturerhöhung keine Auswirkung.

Durch Zusatz von Komplexbildnern gelingt es die durch die Reaktion des Wasserstoffperoxids mit dem Titannitrid entstandenen Titanperoxide selektiv durch Komplexierung abzufangen.<sup>83</sup> Die gebildeten Titanperoxidkomplexe fallen aufgrund ihres geringen Löslichkeitsproduktes als Komplexe aus der Ätzlösung aus. Durch die Verarmung der Titanperoxidkomplexe in der Ätzlösung entsteht ein Konzentrationsgefälle von der Beschichtungsoberfläche zur Ätzlösung, das den weiteren Lösevorgang unterstützt und beschleunigt.

Durch die Solvatisierung der Titankationen wird die Titannitridoberfläche schneller wiederholt freigelegt und kann durch das Wasserstoffperoxid oxidiert werden.

Durch die zusätzliche Komplexierung wird die Titannitridbeschichtung erheblich schneller abgetragen als bei der alleinigen Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Der Ätzprozeß kann frühzeitiger abgeschlossen werden.

Durch die kürzere Kontaktzeit mit der oxidierenden Ätzlösung wird die Korrosion des Hartmetalls vermindert, eine vollständige Unterdrückung des oxidativen Abbaus der Hartmetallkomponenten gelingt nicht.

#### 4.3.2 Ätzen mit Oxalaten als Komplexbildner

Die Salze der Oxalsäure, die Oxalate, eignen sich besonders als Komplexbildner für Titanperoxide. Die Bildung von Titanperoxoxalaten durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu wässrigen Lösungen von Titanoxoxalaten ist literaturbekannt.<sup>75</sup> Die sich bei dieser Reaktion einstellende Gelbfärbung, bedingt durch die Bildung von Titanperoxiden in der Lösung, wird als Nachweis für Titanverbindungen angeführt.<sup>88</sup>



Die Oxalate, als einfache Dicarbonsäuren, weisen eine gute biologische Abbaubarkeit und ein geringes Molekulargewicht auf. Damit erfüllen die Oxalate als Komplexbildner im Ätzprozeß von titanhaltigen Hartstoffbeschichtungen im wässrigen System die Bedingungen der Zielsetzung.<sup>83,89</sup>

Für die Versuche zum oxidativen Abbau von titanhaltigen Hartstoffschichten werden als Oxidationsmittel wässrige 35%-ige Lösungen von Wasserstoffperoxid benutzt. Diesen Lösungen wird ein Phosphatpuffer zur Einhaltung des optimalen pH-Bereichs von 8-9 und Natriumoxalate als Komplexbildner für die freigesetzten Titanperoxide zugesetzt.

Die mit Hartstoffen beschichteten Wendeschneidplatten der Zerspanungsklassen K10 und P25 werden in die oxidierende Lösung über einen Zeitraum von 1,5 Std. eingetaucht. Die Titanitridbeschichtung ist nach diesem Zeitraum makroskopisch rückstandslos entfernt und die metallische Oberfläche des Hartmetalls erscheint durch die Oxidation matt. Die Titanaluminiumnitridbeschichtung wird schneller oxidativ abgebaut.

In Abb.18 ist der einsetzende oxidative Abbau der Bindemetallphase erkennbar, nachdem die Korrosionsschutzschicht durch den Ätzprozeß entfernt worden ist.

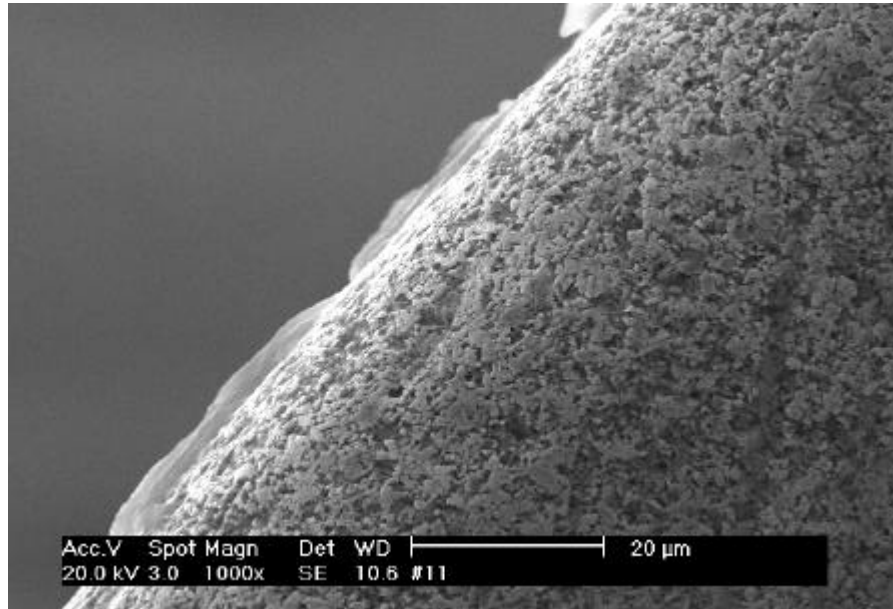


Abb.18: Schneidkante einer Wendschneidplatte geätzt mit Wasserstoffperoxid und Oxalaten als Komplexbildnern.

Der oxidative Abtrag der Bindephase aus dem Hartmetall ist deutlich geringer als bei der alleinigen Verwendung von Wasserstoffperoxid zur Oxidation. Dies wird qualitativ an den Zwischenräumen der Wolframcarbidkörnung deutlich, die nicht so sehr aus der Bindemetallmatrix hervorstechen.

Quantitativ ist der geringere Abtrag an Bindemetallen aus dem Hartmetall durch vergleichende AAS-Messungen der Cobaltionenkonzentrationen in den Ätzlösungen der einzelnen Ätzverfahren meßbar.

In Abb. 19 ist die vergleichende Auftragung der Cobaltionenkonzentrationen gegen eine Gesamtätzdauer von 4 Std. aufgetragen. Die Cobaltionenkonzentration für das Ätzen TiN-Beschichtung mit zusätzlicher Verwendung von Natriumoxalat als Komplexbildner liegt höher als für den oxidativen Abbau von TiN bei alleiniger Verwendung von  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel. Der Konzentrationsverlauf ist für beide Verfahren identisch, da der Abbau

dem gleichen Reaktionsmechanismus folgt. Die Differenz zwischen den beiden Verfahren ist auf die schnellere Solvatisierung der gebildeten Komplexe zurückzuführen. Dadurch wird die Hartstoffbeschichtung schneller abgebaut und die Hartmetalloberfläche den oxidierenden Bedingungen der Ätzlösung frühzeitiger ausgesetzt. Dies hat einen Anstieg der Cobaltkonzentration zur Folge.

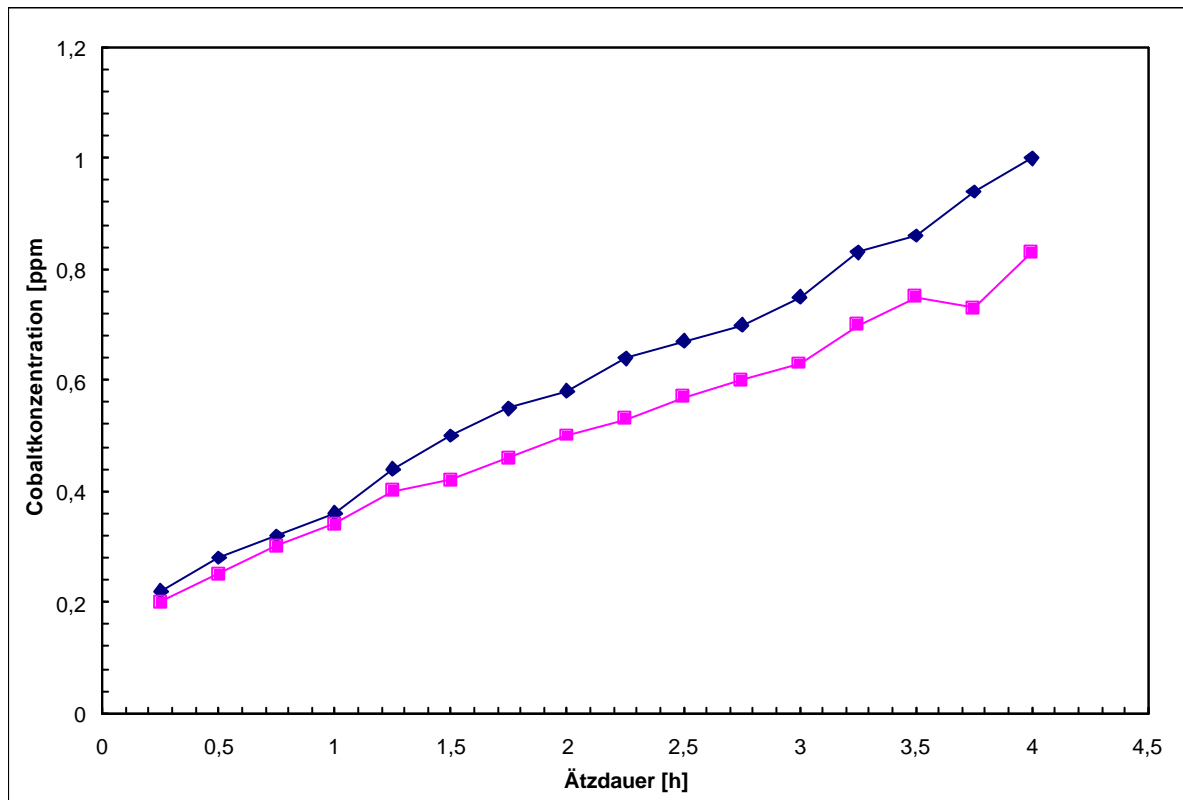


Abb.19: AAS-Messung der Cobaltkonzentration gegen die Ätzdauer für den oxidativen Abbau einer TiN-Beschichtung; (Vierteck = Oxidation mit Wasserstoffperoxid; Raute = Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Oxalat).

---



---

Ätzdauer	Cobaltionenkonz.	Cobaltionenkonz.
[h]	[ppm]	[ppm]
	Ätzen von mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und	Ätzen von TiN mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Oxalaten	
0,25	0,22	0,20
0,50	0,28	0,25
0,75	0,32	0,30
1,00	0,36	0,34
1,25	0,44	0,40
1,50	0,50	0,42
1,75	0,55	0,46
2,00	0,58	0,50
2,25	0,64	0,53
2,50	0,67	0,57
2,75	0,70	0,60
3,00	0,75	0,63
3,25	0,83	0,70
3,50	0,86	0,75
3,75	0,94	0,73
4,00	1,00	0,83

---



---

Tab.5 : Vergleichende Meßwerte der Cobaltionenkonzentration in den Ätzlösungen bei alleiniger Verwendung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel und Zusatz von Natriumoxalat als Komplexbildner.

Die Verwendung von Natriumoxalat als Komplexbildner für die freigestzten Titanperoxide zeigt die beabsichtigte Wirkung. Durch die Komplexierung kann die Dauer des oxidativen Abbaus erheblich verkürzt werden. Die Hartmetalloberfläche der Wendeschneidplatte wird den oxidativen Bedingungen wesentlich kürzer ausgesetzt. Die Fläche der Wendeschneidplatte



wird vollständig aber stellenweise sehr ungleichmäßig abgetragen. In Abb. 20 ist die Oberfläche einer mit Titannitrid beschichteten Wendeschneidplatte (K10) abgebildet, die mit Wasserstoffperoxiden und Oxalaten als Komplexbildner oxidativ abgebaut wurde.

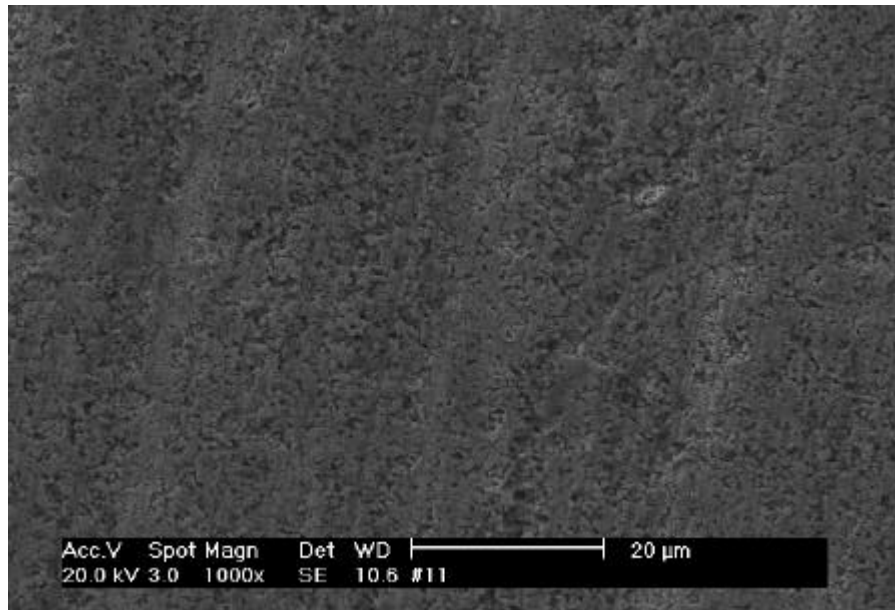


Abb.20: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Wendeschneidplatte; vorher mit TiN beschichtet.

Durch den unkontrollierten Abtrag an Metallcarbiden und Bindemetallen kommt es zu Vertiefungen und Ausschürfungen im Hartmetall. Dies macht eine direkte Wiederbeschichtung der Wendeschneidplatte ohne vorherige Politur der Oberfläche unmöglich.

#### 4.3.3 Infrarotspektroskopische Untersuchung der Ätzlösung

Die Bildung der Titanylperoxooxalat-Komplexe in der Ätzlösung wird qualitativ durch die Gelbfärbung der Ätzlösung und anhand von Infrarotspektren von KBr-Presslingen der Rückstände der eingedampften Ätzlösungen nachgewiesen. Die Titanylperoxooxalate werden

aus den bis zur Trockne reduzierten Ätzlösungen durch mehrmalige Umkristallisation aus alkoholischen Lösungen isoliert. In Abb.21 ist das IR-Spektrum eines KBr-Presslings des isolierten Titanylperoxoxalat abgebildet. Neben den Banden der als Komplexbildner zugesetzten Natriumoxalate werden die charakteristischen Banden der Titanperoxogruppe bei  $799\text{ cm}^{-1}$  und  $612\text{ cm}^{-1}$  detektiert.<sup>75,85</sup>

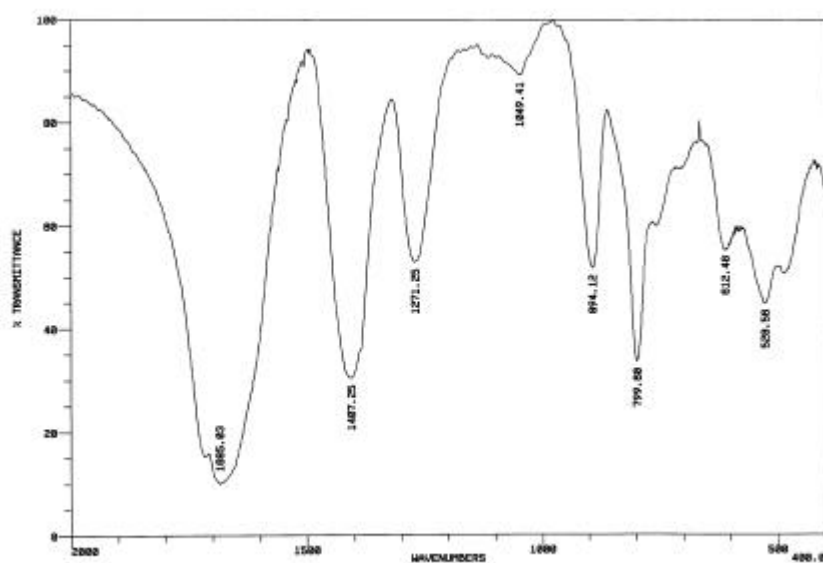


Abb.21: IR-Spektrum der eingedampften Rückstände der Ätzlösung; KBr-Pressling der aus alkoholischen Lösungen umkristallisierten Rückstände.

Experimentelle Frequenzen	Literaturdaten	Zuordnung
[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	
528	512	$\nu(\text{Ti-O})$
799	795	$\nu(\text{Ti-O})$
612	615	$\nu(\text{Ti-O})$

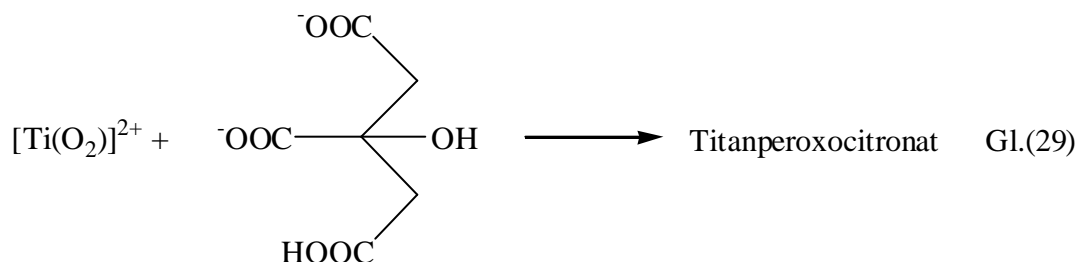
Tab.6 : Gegenüberstellung der Meß- und Literaturdaten der IR-Frequenzen der Titanperoxogruppe.

Die ermittelten Frequenzen stimmen mit denen aus der Literatur bekannten überein.<sup>75,85</sup> In Tab.6 sind die IR-Banden der Titanperoxogruppe den Literaturwerten gegenübergestellt.

#### 4.3.4 Ätzen mit Citronaten als Komplexbildner

Neben den Dicarbonsäuren, wie der Oxalsäure, eignen sich die Hydroxycarbonsäuren als Chelatligand zur Komplexierung der entstehenden Titanperoxide. Sie sind wie die Carbonsäuren biologisch abbaubar und in wässrigen Systemen löslich. In der vorliegenden Arbeit wird die Citronensäure als Chelatligand eingesetzt.

In der Reaktion zwischen den Titanperoxidionen und den Salzen der Citronensäure entstehen die Titanperoxocitronate, wie in Gl.(29) skizziert.



Die Hydroxylgruppen der Citronate erhöhen die Löslichkeit der Titankomplexe in einem wässrigen System. Die Komplexe werden schneller von der Subtratoberfläche gelöst und der oxidative Abbau der titanhaltigen Hartstoffschicht unterstützt.

Zusätzlich wird der Lösevorgang durch die effektivere Abschirmung des Metallzentrums durch die Citronensäure beschleunigt. Eine Wechselwirkung zwischen dem metallischen Zentrum und der Umgebung wird durch die sterische Abschirmung des Zentralions verhindert.

Bedingt durch den schnelleren Lösevorgang der Komplexe wird das Grundmaterial nicht sehr lange mit der Ätzlösung kontaminiert. Dies sollte aufgrund der wesentlich kürzeren Prozeßdauer zu einem geringeren oxidativen Abbau der Bindemetallphase, im Vergleich zur Verwendung der Oxalsäure als Komplexbildner, führen.

Aus sterischen Gründen verläuft die Reaktion zwischen den Citronatanionen und den Titanperoxidkationen langsamer als bei den Oxalaten. Dies wirkt sich nachteilig auf die Ätzrate der Titannitridoberfläche aus. Der Vorteil des schnelleren Lösevorgangs wird durch die niedrigere Komplexbildungsgeschwindigkeit wieder aufgehoben. Der Ätzvorgang dauert länger als bei der Verwendung von Oxalaten als Komplexbildner. Das Hartmetall, insbesondere die Bindemetallphase, wird den oxidativen Bedingungen der Ätzlösung länger ausgesetzt. Es resultiert eine erhebliche Korrosion des Hartmetalls. Die Bindephase, bestehend aus den Elementen Cobalt und Nickel, wird von dem Wasserstoffperoxid oxidiert.

Für die Versuche zum Ätzen von Titannitridoberflächen auf Wendeschneidplatten (K10) werden wässrige 35%ige Lösungen von Wasserstoffperoxid verwendet, denen zum Erhalt des pH-Werts von 8-9 während der gesamten Reaktionsdauer ein Phosphatpuffer zugesetzt wird. Zusätzlich werden die Lösungen mit Citronensäure als Komplexbildner versetzt.

Die mit Titannitrid beschichteten Wendeschneidplatten (K10) werden 3 Std. in die Ätzlösung eingetaucht. Die Titannitridoberfläche wird vollständig abgebaut. Die metallische Oberfläche der Wendeschneidplatte ist matt. Dies deutet auf einen erheblichen oxidativen Abbau der Bindemetallphase hin.

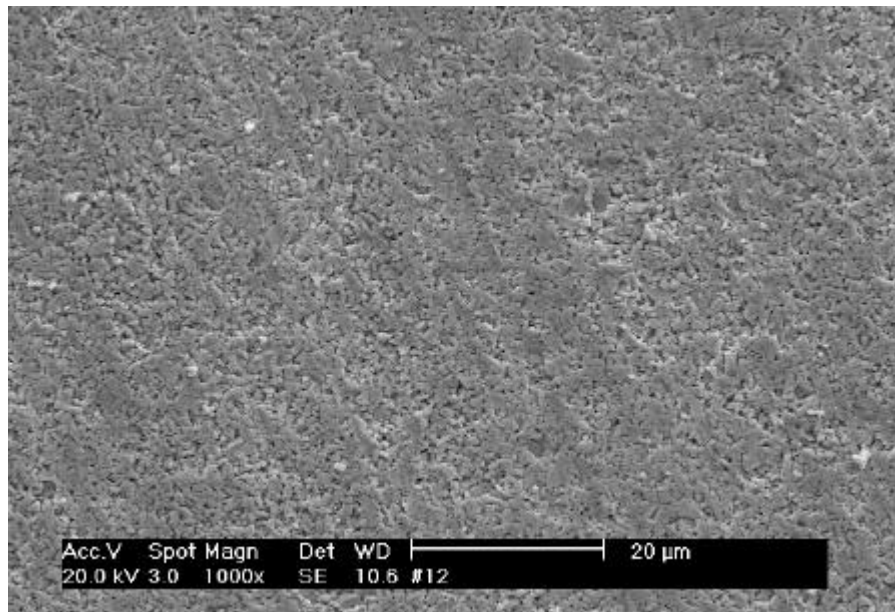


Abb.22: Wendschneidplattenoberfläche geätzt mit Wasserstoffperoxid und Citronensäure als Komplexbildner.

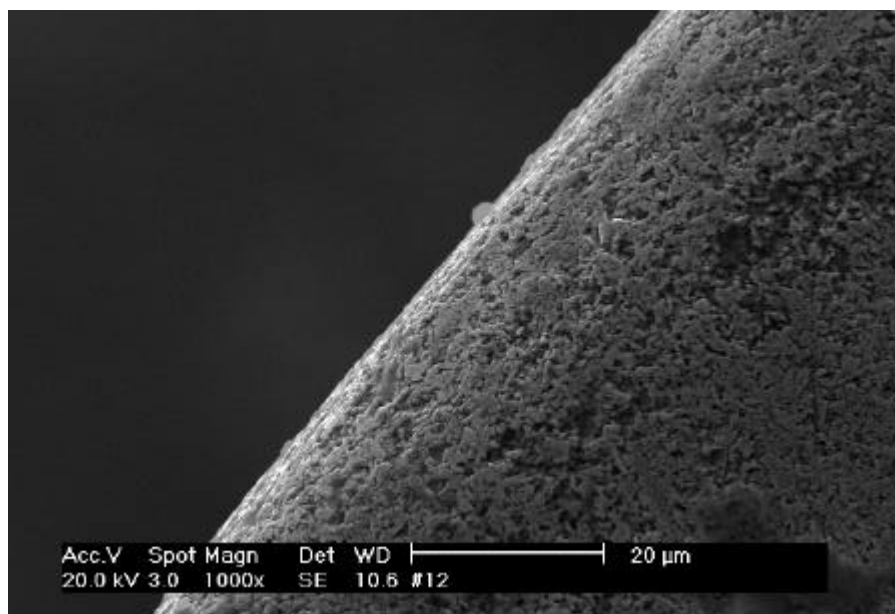


Abb.23: Schneidkante einer Wendschneidplatte geätzt mit Wasserstoffperoxid und Citronensäure als Komplexbildner.

In den Abb.22 und Abb.23 sind die REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Schneidkante einer Wendeschneidplatte dargestellt, die mit Wasserstoffperoxid und Citronensäure als Komplexbildner oxidativ abgebaut wurde. Der ungleichmäßige Abbau der Hartstoffschicht und die niedrigere Komplexbildungsgeschwindigkeit der Titanperoxocitronate haben eine längere Kontaktzeit der Bindemetallphase des Hartmetalls mit der Ätzlösung zur Folge.

Die Schneidkante der Wendeschneidplatte ist teilweise korrodiert. Die tribologischen Eigenschaften der Wendeschneidplatte werden signifikant verändert, da Cobalt und Nickel aus der Bindemetallmatrix gelöst werden.

Der Reaktionsverlauf wird anhand von AAS-Messungen der Cobaltionenkonzentration in der Ätzlösung, als Indikator für die Oxidation der Bindemetallphase, während des gesamten Prozesses verfolgt. In einem Zeitintervall von 15min wird eine Probe von 2ml gezogen.

Die erzielten Ergebnisse sind mit den Ätzversuchen, bei denen Oxalate als Komplexbildner verwendet wurden, vergleichbar. Bei der Verwendung von Citronensäure als Komplexbildner ergibt sich eine niedrigere Konzentration von Cobaltionen in der Ätzlösung, wie in Abb.24 dargestellt. Da der oxidative Abbaumechanismus für beide Verfahren gleich ist, kann der Konzentrationsunterschied nur mit der niedrigeren Komplexbildungsgeschwindigkeit der Titanperoxocitronate erklärt werden. Durch die langsamere Abbaugeschwindigkeit der Hartstoffbeschichtung wird die Hartmetalloberfläche länger vor dem Oxidationspotential der Ätzlösung geschützt. Ist die Beschichtung abgebaut wird die Bindemetallphase mit der gleichen Abbaurate, wie für das Oxalatverfahren abgebaut.

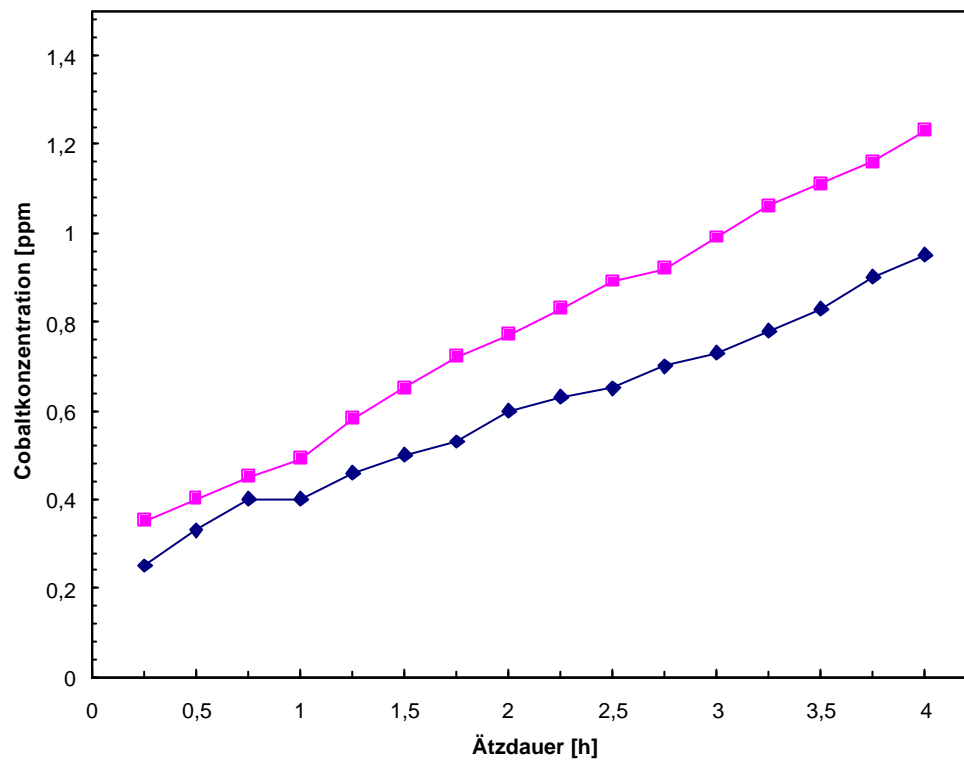


Abb.24: AAS-Messung der Cobaltionenkonzentration mit der Ätzdauer für den oxidativen Abbau mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Citronaten als Komplexbildner; Viereck =  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Oxalat; Raute =  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Citronat.

---



---

Ätzdauer	Cobaltionenkonz.	Cobaltionenkonz.
[h]	[ppm]	[ppm]
	Ätzen von TiN mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und Citronaten	Ätzen von TiN mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und Oxalaten
0,25	0,25	0,35
0,50	0,33	0,40
0,75	0,40	0,45
1,00	0,40	0,49
1,25	0,46	0,55
1,50	0,50	0,60
1,75	0,53	0,64
2,00	0,60	0,70
2,25	0,63	0,74
2,50	0,65	0,80
2,75	0,70	0,83
3,00	0,73	0,90
3,25	0,78	0,96
3,50	0,83	1,03
3,75	0,90	1,06
4,00	0,95	1,08

---



---

Tab.7: Vergleichende Meßwerte der Cobaltionenkonzentration für das Oxalat- und das Citronatverfahren.



#### 4.4 Ätzen in einem wässrigen System mit kathodischem Schutzpotential

##### 4.4.1 Einführende Bemerkungen

Um den Materialabbau, der durch eine längere Kontamination mit der Ätzlösung entsteht zu mindern, muß die Reaktion zwischen Komplexbildner, Oxidationsmittel und dem Hartmetall gehemmt werden.

Dies kann durch eine schnellere Komplexreaktion der durch Oxidation freigesetzten Titanperoxidionen mit Hilfe von Komplexbildnern oder durch ein kathodisches Schutzpotential, welches das Grundmaterial vor weiterer Oxidation schützt, realisiert werden. Um die Oxidation des Wolframcarbids und der Bindemetalle Cobalt und Nickel zu hemmen, ist ein Schutzpotential nötig, das größer als das Oxidationspotential von Wasserstoffperoxid ist.<sup>77</sup>

Dieses Schutzpotential ist ausreichend eine Oxidation des Hartmetalls durch das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid zu hemmen bzw. zu unterbinden. Die durch das Wasserstoffperoxid oxidierten Wolframcarbid und Bindemetalle Cobalt und Nickel werden in situ durch das angelegte kathodische Schutzpotential reduziert. Ein Abtrag des Hartmetalls wird gehemmt. Bei der Reduktion durch das elektrische Schutzpotential werden die Metalle in elementarem Zustand auf der Oberfläche abgeschieden.

Die geringer leitfähigen Hartstoffe Titannitrid und Titanaluminiumnitrid bauen kein ausreichendes Schutzpotential auf und werden vom Wasserstoffperoxid oxidiert und abgetragen. Die Oxidation der Hartstoffe wird durch das anliegende Potential gehemmt, aber nicht unterdrückt.

Durch die Verwendung eines Schutzpotentials kann ein selektiverer Abtrag der Hartstoffbeschichtung erreicht werden als mit der ausschließlichen Verwendung von

Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Die heftige und ungerichtete Oxidationsreaktion wird durch das Schutzpotential gemindert.

Um das kathodische Schutzpotential zu erzeugen wird das beschichtete Werkstück an eine elektrische Spannungsquelle angeschlossen. Die Wendeschneidplatte wird als Kathode geschaltet und eine Platinelektrode fungiert, aufgrund ihrer hohen chemischen Inertheit, als anodische Gegenelektrode.

Um ein möglichst homogenes elektrisches Feld um die Wendeschneidplatte herum zu erzeugen, werden die Elektroden möglichst nah und gegenüberliegend angeordnet. Diese Anordnung der Elektroden wird durch Verwendung der in Abb.25 dargestellten Apparatur erreicht. Die abgebildete Apparatur wurde für die Durchführung Versuchsreihen im Labor angefertigt. Für eine eventuelle industrielle Anwendung wird von einer Trommelanordnung ausgegangen. In diesem Verfahren werden die Wendeschneidplatten in einer Trommel, die als Kathode geschaltet wird, im einem Bad der Ätzlösung gedreht. Im Zentrum der Trommel ist die Gegenelektrode angeordnet.



Abb.25: Verwendete Apparatur zum Ätzen von Wendeschneidplatten mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und einem kathodischen Schutzpotential.

In Abb.26 ist in Vergrößerung die für die Versuchsreihen verwendete Anordnung der Elektroden zueinander abgebildet. Die Wendeschneidplatte wird von einem Teflonstopfen, der eine passende Ausformung aufweist, gehalten. Die Wendeschneidplatte wird mit Hilfe eines Kupferdrahtes, der durch eine Bohrung im Stopfen geführt wird, mit der Spannungsquelle verbunden. Die Platinelektrode wird in einem möglichst geringen Abstand der Wendeschneidplatte gegenüber angeordnet.

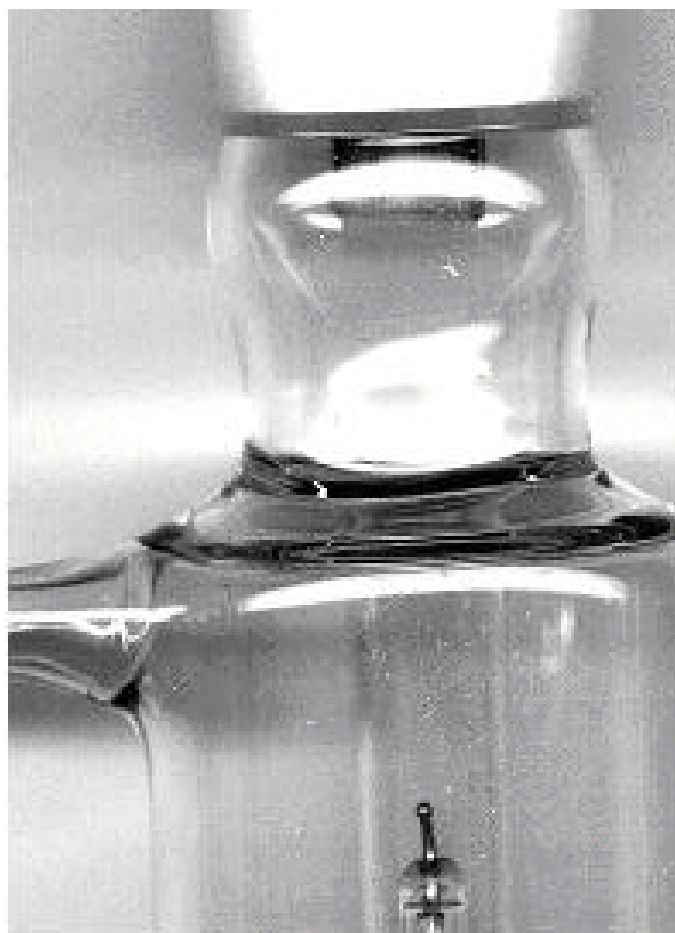


Abb.26 : Vergrößerung der verwendeten Elektrodenanordnung.

Der Zwischenraum zwischen den Elektroden wird mit der Ätzlösung gefüllt, die durch den Kühlmantel mit einem Thermostaten auf konstant 60°C Badtemperatur gehalten werden kann.

#### 4.4.2. Festlegung eines geeigneten Schutzpotentials

Bei der Verwendung eines Schutzpotentials muß darauf geachtet werden, daß es das Oxidationspotential des Oxidationsmittels nicht überschreitet. Ein überhöhtes Schutzpotential unterdrückt die Oxidation der Hartstoffe vollständig. Es kommt zu keinem Abbau der Beschichtung.

Eine zu starke Unterschreitung des Oxidationspotentials des Wasserstoffperoxids ist zu vermeiden, da dann die Schutzfunktion nicht erfüllt wird. Die Oxidation der Hartmetalle wird nicht unterdrückt und es kommt zu einem ungehinderten oxidativen Abbau des Grundmaterials.

Da die beschichteten Wendeschneidplatten in einem wässrigen System oxidiert werden, ist mit einer Überspannung an den Elektroden zu rechnen. Dies bedeutet, daß ein Verlust an elektrischer Spannung beim Übertritt der Elektronen aus den Elektroden in die Ätzlösung auftritt. Daher muß mit einer höheren Spannung gearbeitet werden als die nominelle von 1,3V, die zur Unterdrückung des oxidativen Abbaus der Hartstoffschicht in einem wässrigen System bei einem pH-Wert von 8-9 ausreicht.

Für die Festlegung eines geeigneten Schutzpotentials werden Ätzversuche mit wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen unternommen. Als Werkstücke werden unbeschichtete Wendeschneidplatten der Hartmetallsorten K10 und P25 verwendet, da in der Versuchsreihe nur die Wirkung des Schutzpotentials auf den oxidativen Abbau des Hartmetalls ermittelt werden soll. Die Versuche werden in einem pH-Bereich von 8-9 durchgeführt. Der Erhalt des pH-Wertes während der Versuche wird durch die Zugabe eines Phosphatpuffers gewährleistet.

Das verwendete Schutzpotential wird in einem Bereich von 2V bis 5V sukzessive in der Versuchsreihe gesteigert. Durch Atomabsorptionsspektroskopie wird die Konzentration von Cobaltionen, als Indikator für die Oxidation der Bindemetallphase, in der Ätzlösung bestimmt.

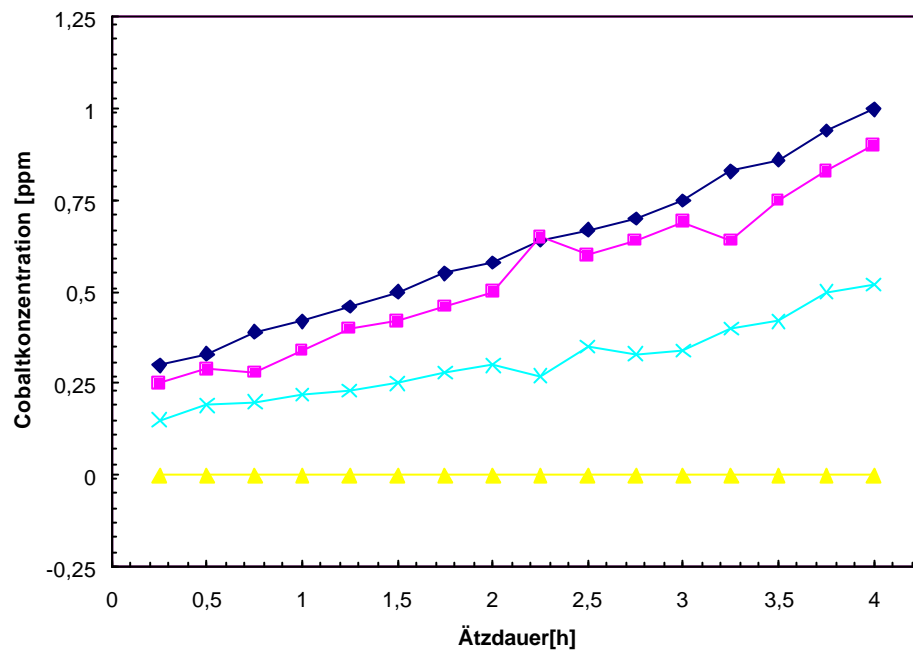


Abb.27: Konzentrationverlauf der Cobalt- und Nickelionen beim Ätzen mit Wasserstoffperoxid und Verwendung eines kathodischen Schutzpotentials; Raute = 0V; Viereck = 2V; Kreuze = 3V; Dreiecke = 5V.

In Abb.27 ist die Auftragung der Cobaltionen in der Ätzlösung in Abhängigkeit von der Zeit für die einzelnen Schutzpotentiale aufgetragen. Deutlich ist ein kontinuierlicher Anstieg der Konzentration mit der Zeit zu erkennen, wie er für den oxidativen Abbau der Hartmetallschicht erwartet wird. Die Experimente bestätigen die Oxidation und Korrosion des Hartmetalls durch das Wasserstoffperoxid.

Die Korrosion des Hartmetalls wird mit Erhöhung des Schutzpotentials unterdrückt. Bei einem Schutzpotential von 3V ist eine deutliche Hemmung der Korrosion durch den Verlauf der Konzentration mit fortschreitender Ätzdauer feststellbar.

Oberhalb eines Schutzpotentials von 3V kommt die Korrosion des Hartmetalls und damit die Auslösung von Cobalt und Nickel aus der Bindemetallmatrix zum Erliegen. Ein Potential von 5V unterdrückt die Oxidation des Hartmetalls vollständig. Es ist kein Konzentrationsanstieg von Cobalt über einen Zeitraum von 4 Std. meßbar.

Ätzdauer [h]	Cobaltionenkonzentration [ppm]			
	0V	2V	3V	5V
0,25	0,30	0,25	0,15	0
0,50	0,33	0,29	0,19	0
0,75	0,39	0,28	0,20	0
1,00	0,42	0,34	0,22	0
1,25	0,46	0,40	0,23	0
1,50	0,50	0,42	0,25	0
1,75	0,55	0,46	0,28	0
2,00	0,58	0,50	0,30	0
2,25	0,64	0,65	0,27	0
2,50	0,67	0,60	0,35	0
2,75	0,70	0,64	0,33	0
3,00	0,75	0,69	0,34	0
3,25	0,83	0,64	0,40	0
3,50	0,86	0,75	0,42	0
3,75	0,94	0,83	0,501	0
4,00	1,02	0,9	0,52	0

Tab.8: Meßwerte zur Bestimmung des verwendeten Schutzpotentials bei vier verschiedenen Spannungen.

Anhand der bei den Versuchsreihen ermittelten Konzentrationsverläufe wird das Schutzpotential auf einen Bereich von 2,5V festgelegt. Dieses Schutzpotential ist ausreichend die Korrosion des Hartmetalls zu hemmen. Die Oxidation des Hartstoffs durch das Wasserstoffperoxid wird von einem Schutzpotential von 2,5V zwar gehemmt aber nicht unterdrückt.

#### 4.4.3. Ätzen von Titannitrid in einem wässrigen System mit kathodischen Schutzpotential und Wasserstoffperoxid

Die Versuche zum Ätzen von Hartstoffschichten mit Wasserstoffperoxid mit zusätzlicher Anwendung eines Schutzpotentials zur Vermeidung von Materialabtrag des Hartmetalls wurden aufgrund der vorher durchgeführten Versuchsreihe bei einem Schutzpotential von 2,5V durchgeführt.

Aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Hartstoffs wird das Potential auf der Hartstoffoberfläche nicht aufgebaut. Zum Aufbau des Potentials muß ein Kontakt zwischen der Spannungsquelle und dem Hartmetall hergestellt werden. Für die technische Anwendung kann dies über durch Beschädigung freigelegte Wendeschneidplattenoberfläche erfolgen. Die in den Versuchsreihen verwendeten Wendeschneidplatten waren auf der Rückseite unbeschichtet, so daß der Kontakt zwischen Spannungsquelle und Hartmetall hergestellt werden konnte.

Durch die unterschiedliche Ausprägung des Schutzpotentials auf der Oberfläche der Wendeschneidplatte, wird die Oxidation der Hartstoffe gehemmt aber nicht verhindert. Die Spannungsquelle erzeugt ein homogenes Potential auf der Oberfläche. Das eingestellte Potential ist ausreichend um die Oxidation des Hartmetalls zu hemmen, aber nicht zu unterbinden. Der oxidative Abbau der Hartstoffschicht und des Hartmetalls erfolgt sehr gleichmäßig und langsam.

In Abb.28 ist die Oberfläche einer Wendeschneidplatte (P25) abgebildet, die mit Titannitrid beschichtet war. Zum Ätzen der Hartstoffschicht wurde eine 35%ige wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid verwendet. Der Erhalt des pH-Bereichs von 8-9 über die gesamte Ätzdauer wird durch die Verwendung eines Phosphaftpuffers gewährleistet. Als kathodisches Schutzpotential wurde ein Potential von 2,5V verwendet.

Der gleichmäßigere Abtrag der Hartmetalloberfläche nach Oxidation der Hartstoffschicht ist deutlich erkennbar, im Gegensatz zur alleinigen Verwendung von Wasserstoffperoxid zum oxidativen Abbau. Da die Hartstoffschicht nicht absolut homogen ist, wird das Hartmetall an einzelnen Stellen freigelegt bevor der oxidative Abbau der Hartstoffschicht abgeschlossen ist. Die Bindephase wird aus dem Hartmetall ausgelöst und das Wolframcarbid freigelegt. Der Abtrag der Bindemetalle ist aber erheblich geringer als beim Ätzen ohne Verwendung eines kathodischen Schutzpotentials. Dies wurde in den Vorversuchen schon beobachtet.

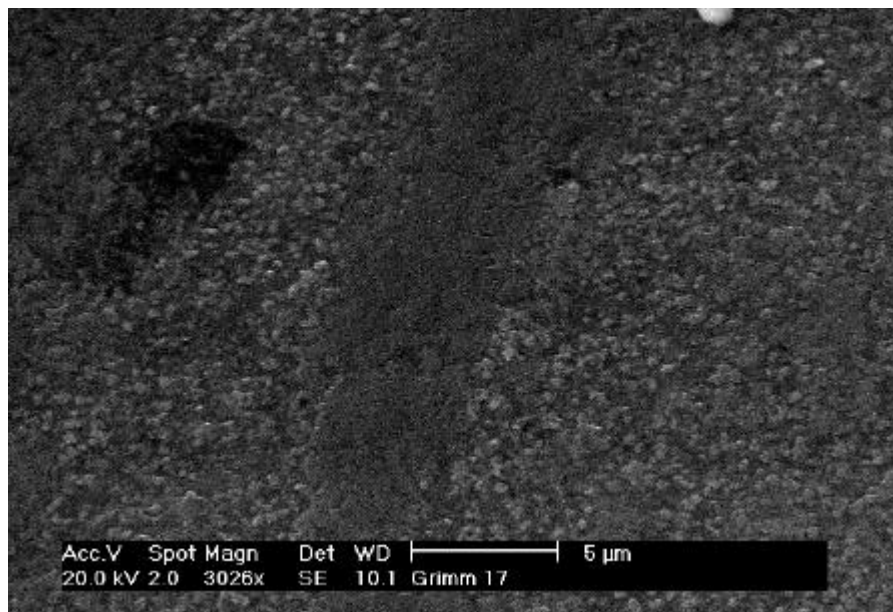


Abb.28: Oberfläche einer entschichteten Wendeschneidplatte; geätzt mit Wasserstoffperoxid und einem kathodischen Schutzpotential von 2,5V.



Die vollständige makroskopische Entschichtung der Wendeschneidplatte ist nach einer Ätzdauer von ca. 4 Std. erreicht. Das kathodische Schutzpotential kann einen Abtrag des Grundmaterials nicht verhindern, da die oxidierenden Bedingungen zu lange auf die Oberfläche der Wendeschneidplatte einwirken. Um die Kontaminationszeit der Wendeschneidplattenoberfläche mit der oxidierenden Ätzlösung zu reduzieren, muß der oxidative Abbau der Hartstoffbeschichtung schneller erfolgen.

Die Verwendung von Komplexbildnern, in Analogie zu den Ätzversuchen ohne kathodisches Schutzpotential, kann den oxidativen Abbau beschleunigen und damit ein besseres Ergebnis erzielen.

#### 4.4.4. Ätzen von Titanaluminiumnitridschichten mit Hilfe von Wasserstoffperoxid und kathodischen Schutzpotential

Das oxidative Ätzen von Titanaluminiumnitridoberflächen wird durch die Oxidation der Nitridionen limitiert, daher können die Titanaluminiumnitridbeschichtungen unter denselben Bedingungen geätzt werden, wie die Titannitridbeschichtungen.

Da das Titanaluminiumnitrid ein schlechterer Leiter als das Titannitrid ist, bildet sich auf der Hartstoffschicht kein Potential aus. Der oxidative Abbau wird nicht gehemmt. Zusätzlich wird das Ablösen der Beschichtung und damit entstehender Löchfraß durch den columnaren und porösen Aufbau der Titanaluminiumnitridschicht begünstigt.<sup>13,87,90,91</sup>

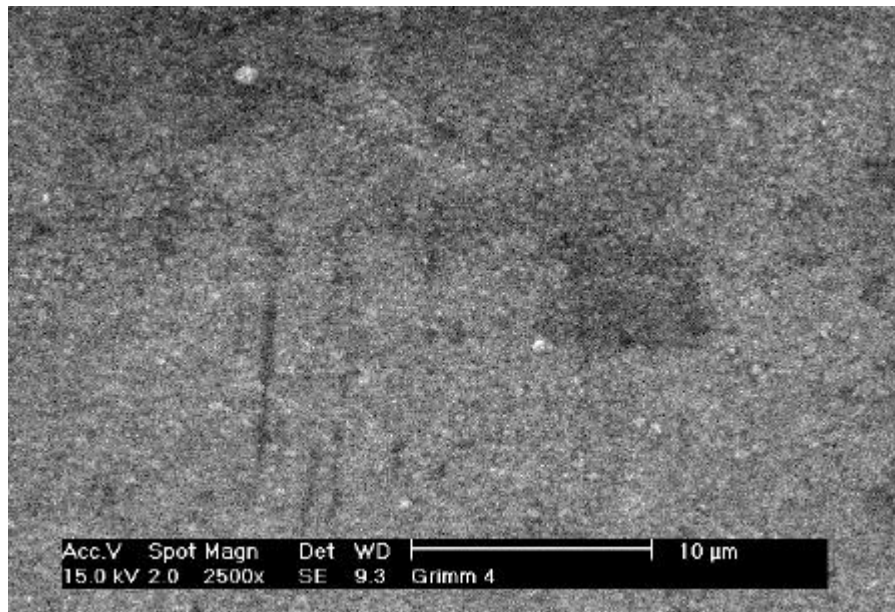


Abb.29: Wendeschnidplattenoberfläche geätzt mit Wasserstoffperoxid und einem kathodischen Schutzpotential.

In Abb.29 ist die Oberfläche einer Wendeschnidplatte (P25) abgebildet, die mit  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  beschichtet war. Die Titanaluminiumnitridbeschichtung wird mit einer 35%igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und einem Schutzpotential von 2,5V geätzt. Zur Einhaltung des bevorzugten pH-Bereichs von 8-9 über die gesamte Ätzdauer wird der Ätzlösung ausreichend Phosphatpuffer zugesetzt. Die Entschichtung ist makroskopisch nach 3 Std. abgeschlossen.

Deutlich ist zu erkennen, daß die Verwendung eines kathodischen Schutzpotentials einen geringeren Abtrag an Grundmaterial zur Folge hat. Das Schutzpotential ist nicht ausreichend um den oxidativen Abbau der Bindemetallmatrix zu verhindern. Dies wird durch die Messung der Cobaltionenkonzentration in der Ätzlösung anhand von Atomabsorptionsmessungen bestätigt. Im Vergleich zu den Versuchen, die nicht mit einem kathodischen Schutzpotential durchgeführt wurden, sind die Konzentrationen der Bindemetalle deutlich niedriger.

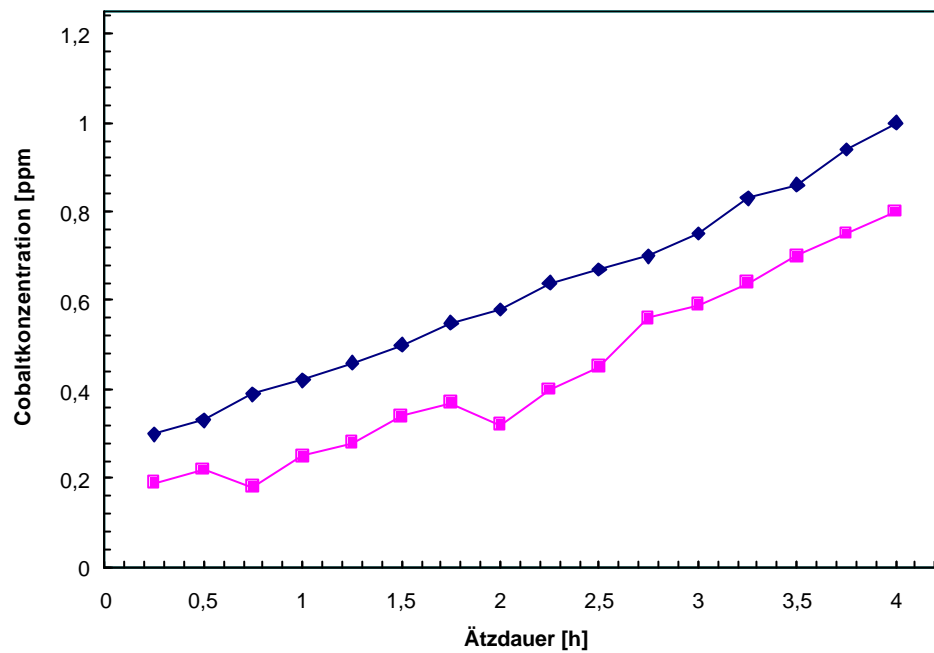


Abb.30: AAS-Messung der Cobaltkonzentration gegen die Ätzdauer; Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und einem kathodischen Schutzpotential; Rauten = ohne Schutzpotential; Viereck = 2,5V Schutzpotential .

Ätzdauer [h]	Cobaltionenkonzentration [ppm] ohne Schutzpotential	Cobaltionenkonzentration [ppm] mit 2,5V Schutzpotential
0,25	0,30	0,19
0,50	0,33	0,22
0,75	0,39	0,18
1,00	0,42	0,25
1,25	0,46	0,28
1,50	0,50	0,34
1,75	0,55	0,37
2,00	0,58	0,32
2,25	0,64	0,40

---

2,50	0,67	0,45
2,75	0,70	0,56
3,00	0,75	0,59
3,25	0,83	0,64
3,50	0,86	0,70
3,75	0,94	0,75
4,00	1,00	0,80

---

Tab.9: Messung der Cobaltionenkonzentration in der Ätzlösung für den oxidativen Abbau von Titanaluminiumnitridbeschichtung mit und ohne kathodisches Schutzpotential.

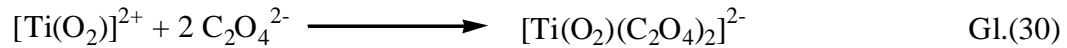
Die einsetzende Korrosion des Hartmetalls ist für eine direkte Wiederbeschichtung der Wendeschneidplatten nicht akzeptabel. Die Abmessungen und tribologischen Eigenschaften der Oberflächen werden durch den Verlust an Bindemetall zu sehr beeinflusst. Das Auswaschen der Bindemetallmatrix kann nur durch eine Verkürzung der Ätzdauer und der Kontaminationszeit der Hartmetalloberfläche mit der Ätzlösung erreicht werden.

In Analogie zum Ätzen mit Wasserstoffperoxid ohne ein Schutzpotential hat die Verwendung von Komplexbildner eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit eine Reduktion der Ätzdauer zur Folge.

#### 4.4.5. Ätzen von Titannitridschichten mit Hilfe von Wasserstoffperoxid, Komplexbildnern und kathodischen Schutzpotential

Für das Ätzen der Titannitridoberflächen haben sich die Oxalate als besonders geeignet herausgestellt. Sie komplexieren die freigesetzten Titanperoxide unter den Versuchsbedingungen am schnellsten.<sup>75,89</sup> Dadurch wird ein Konzentrationsgefälle in Richtung der Ätzlösung aufgebaut, das die Abbaureaktion beschleunigt. Zudem sind die gebildeten

Titanperoxooxalatkomplexe aufgrund ihrer geringen Löslichkeit gut aus dem Prozeß zu entfernen.



Für das Ätzen der Titannitridoberflächen werden dieselben Versuchsbedingungen gewählt, die für das alleinige Ätzen mit Wasserstoffperoxid und einem kathodischen Schutzpotential (2,5V) verwendet wurden. Zusätzlich wird der 35%igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid Natriumoxalat als Komplexbildner zugesetzt.

Die Verwendung von Natriumoxalat als Komplexbildner zeigt die erwartete Wirkung. Die Ätzdauer bis zur vollständigen Entschichtung der Wendeschneidplatte verkürzt sich im Gegensatz zur alleinigen Verwendung von Wasserstoffperoxid und einem kathodischen Schutzpotential. Nach einer Ätzdauer von 2,5 Std. ist die makroskopische Entschichtung der Oberflächen beendet. Die Kontaminationszeit der Hartmetalloberfläche mit der Ätzlösung wird deutlich reduziert.

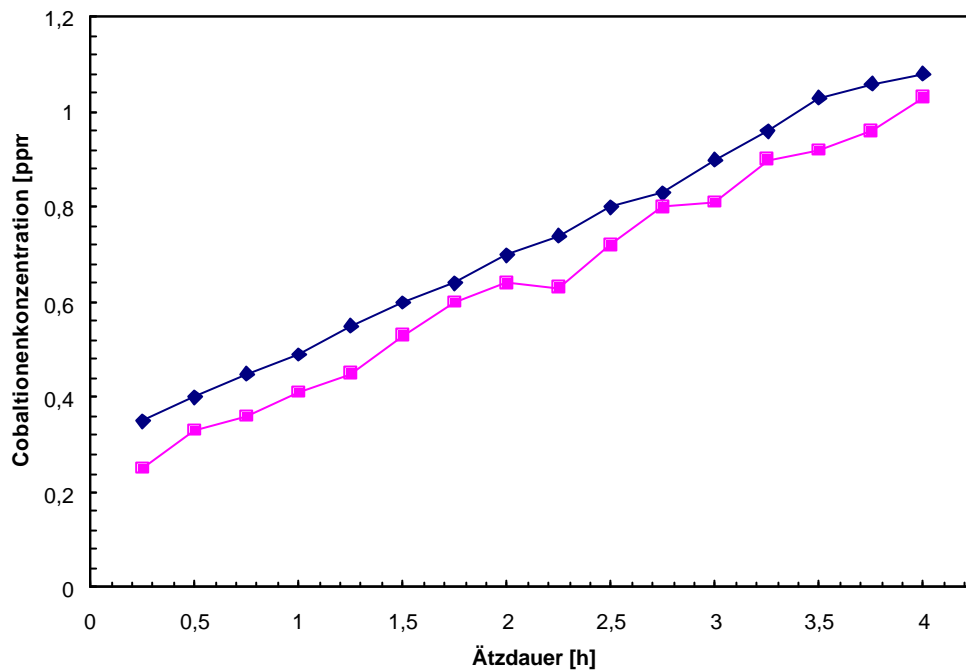


Abb.31 : AAS-Messungen der Cobaltionenkonzentration in der Ätzlösung für den oxidativen Abbau der Titanitridbeschichtung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Natriumoxalat als Komplexbildner; Raute = ohne Schutzpotential, Vierecke = 2,5V Schutzpotential.

Durch die Verwendung des Schutzpotentials gelingt es die Hartstoffschicht oxidativ abzutragen und gleichzeitig eine Korrosion des Hartmetalls zu mindern. Dies kann anhand von AAS-Messungen der Cobaltionenkonzentration in der Ätzlösung, als Indikator für den oxidativen Abbau der Bindemetallphase, nachgewiesen werden. Die Cobaltionenkonzentrationen sind deutlich niedriger.

Für die Messung der Ionenkonzentrationen wird der Ätzvorgang um jeweils 15 min verlängert und 5ml der Ätzlösung mit der Atomabsorptionsspektroskopie auf Cobaltionenkonzentration hin untersucht. Die gesammelten Meßergebnisse sind in Abb. 31 dargestellt.

---



---

Ätzdauer	Cobaltionenkonzentration	Cobaltionenkonzentration
[h]	[ppm]	[ppm]
	Oxalat als Komplexbildner ohne Schutzpotential	Oxalat als Komplexbildner mit Schutzpotential
0,25	0,35	0,25
0,50	0,40	0,33
0,75	0,45	0,36
1,00	0,49	0,41
1,25	0,55	0,45
1,50	0,60	0,53
1,75	0,64	0,60
2,00	0,70	0,64
2,25	0,74	0,63
2,50	0,80	0,72
2,75	0,83	0,80
3,00	0,90	0,81

---



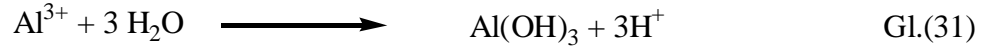
---

Tab.10: Gesammelte Messdaten der Messreihen zum oxidativen Abbau der Titanitridschicht mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Natriumoxalat als Komplexbildner und einem kathodischen Schutzpotential.

#### 4.4.6. Ätzen von Titanaluminiumnitridschichten mit Hilfe von Wasserstoffperoxid, Komplexbildnern und kathodischen Schutzpotential

In Analogie zum Ätzen der Titanaluminiumnitridoberflächen mit Komplexbildnern werden ausschließlich Oxalate als Komplexbildner verwendet. Das entstehende Titanperoxid wird

durch die Oxalate gut komplexiert.<sup>75</sup> Die freigesetzten Aluminiumkationen bilden unter den gewählten Versuchsbedingungen gut lösliche Aluminiumhydroxide.



Es kommt zu keiner Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht, die eine weitere Oxidation der titanhaltigen Beschichtung verhindern würde.<sup>78</sup>

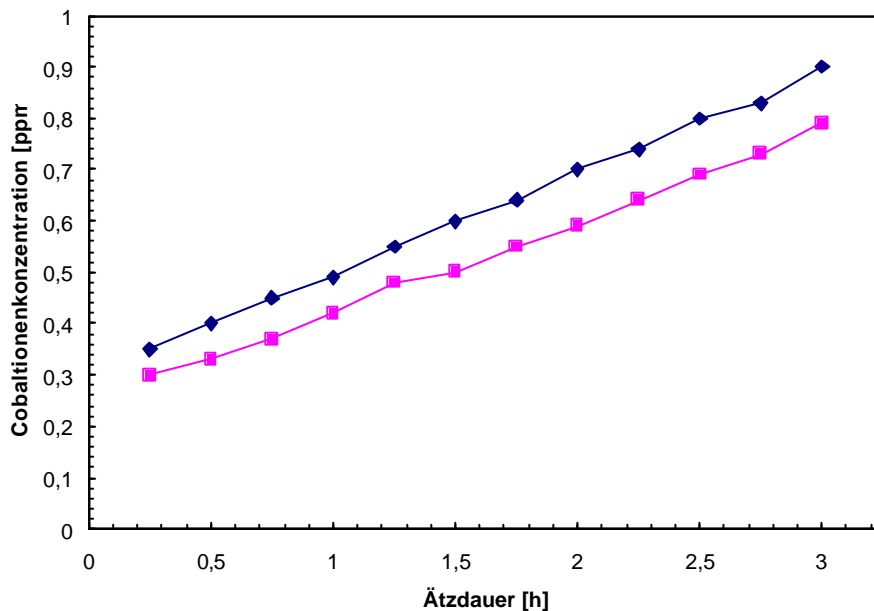


Abb.32: Vergleichende Messung der Cobaltionkonzentration in der Ätzlösung für den oxidativen Abbau von  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  mit Natriumoxalat als Komplexbildner; Raute = ohne Schutzpotential, Vierecke = mit Schutzpotential (2,5V).

Die Verwendung eines kathodischen Schutzpotentials zeigt eine vergleichbare Wirkung zu seiner Verwendung für das Ätzen von Titannitridbeschichtungen. Die Konzentration der Bindemetalle in der Lösung, gemessen mittels AAS, steigt geringer als bei der alleinigen Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Oxalaten zum Abbau der Hartstoffschicht. Für die Messungen



## B4. Ätzen in wässrigen Systemen

wird der Ätzvorgang jeweils um 15 min verlängert und eine 5ml Probe der Ätzlösung auf den Cobaltionengehalt hin untersucht.

In Abb.32 ist der Konzentrationsverlauf für die Ätzverfahren mit und ohne einem Schutzpotential von 2,5V vergleichend für die Ätzdauer von 3Std. aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Konzentrationsanstieg des Bindemetallions Cobalt in der Lösung im Vergleich zu den Ätzversuchen ohne Schutzpotential niedriger verläuft.

Ätzdauer [h]	Cobaltionenkonzentration [ppm)	Cobaltionenkonzentration [ppm)
	ohne Schutzpotential	mit Schutzpotential (2,5V)
0,25	0,35	0,30
0,50	0,40	0,33
0,75	0,45	0,37
1,00	0,49	0,42
1,25	0,55	0,48
1,50	0,60	0,50
1,75	0,64	0,55
2,00	0,70	0,59
2,25	0,74	0,64
2,50	0,80	0,69
2,75	0,83	0,73
3,00	0,90	0,79

Tab.11: Gesammelte Messdaten der Messreihen zum oxidativen Abbau der Titanaluminiumnitridschicht mit  $H_2O_2$ , Natriumoxalat als Komplexbildner und einem kathodischen Schutzpotential.

Die beschleunigte Abbaureaktion läßt einen früheren Abbruch des Ätzvorganges zu. Das Hartmetall wird dadurch nicht so stark oxidativ abgebaut.

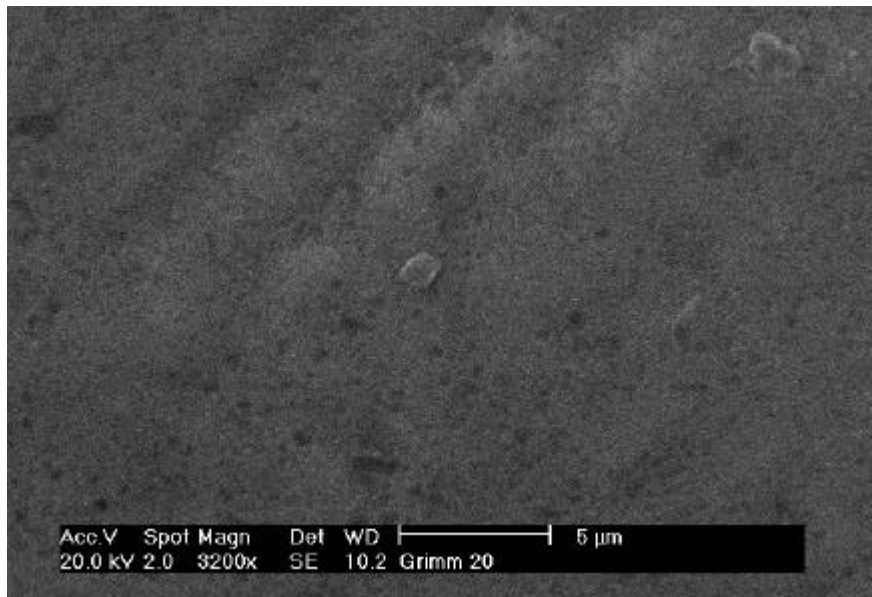


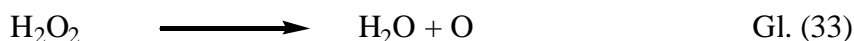
Abb. 33: Oberfläche einer Wendschneidplatte, geätzt mit Wasserstoffperoxid, Komplexbildnern und einem kathodischen Schutzpotential.

In Abb.33 ist die geätzte Hartmetallschicht einer Wendschneidplatte (P25) abgebildet, die vorher mit  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  beschichtet war. Zum oxidativen Abbau der Hartstoffschicht ist eine 35%ige wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid verwendet worden. Als Komplexbildner ist Natriumoxalat der Ätzlösung zugesetzt. Zudem wurde ein kathodisches Schutzpotential von 2,5V verwendet.

Deutlich ist der nur sehr geringe oxidative Abbau der Bindemetallphase zu erkennen. Die Oberfläche ist sehr gleichmäßig entschichtet worden.

## 4.4.7. Fazit des Ätzens mit Wasserstoffperoxid in wässrigen System

Das Ätzen mit Wasserstoffperoxid ist ungerichtet und kann nur schwer gesteuert werden, da der Reaktionsmechanismus auf einem exothermen, autokatalytischen Kettenreaktionsmechanismus mit Bildung von Sauerstoffradikalen beruht.<sup>72</sup>



Die bei diesem autokatalytischen Zerfall entstehenden Radikale lassen sich nicht selektiv mit den Titannitrid- bzw. Titanaluminiumnitridoberflächen zur Reaktion bringen, sondern oxidieren mit ihrer hohen Oxidationskraft auch die Komponenten des Hartmetalls, die wesentlich geringere Oxidationspotentiale aufweisen.<sup>77</sup>

Bei Raumtemperatur zersetzt sich das Wasserstoffperoxid mit einer unmerklich langsamen Geschwindigkeit. Erst ab einer Temperatur von 60°C kommt es zu einer Zerfallsrate, die ausreichend Sauerstoffradikale produziert, um die titanhaltigen Hartstoffe zu oxidieren und einen makroskopisch beobachtbaren Abbau zu gewährleisten. Aufgrund der bei der Reaktion mit den Hartstoffen freiwerdenden Reaktionswärme steigt die Temperatur des Ätzbades mit fortschreitender Reaktionsdauer erheblich an. Dies beschleunigt die Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids. Es kommt zu einem Aufschäumen der Ätzlösung durch das heftige Freisetzen des Sauerstoffs. Der freigesetzte Sauerstoff oxidiert nicht nur die Hartstoffschicht, sondern auch die verwendete Apparatur. Es kommt zu einer erheblichen Beschädigung. Die Reaktionsführung wird unkontrollierbar.

Zusätzlich zu dem Problem des unkontrollierten Zerfalls kommt es zu einer kontinuierlichen Konzentrationsabnahme des Wasserstoffperoxids in der Ätzlösung durch die Reaktion mit den Hartmetallen und titanhaltigen Hartstoffen. Eine konstante Konzentration des Oxidationsmittels

über die Dauer des Ätzprozesses wird nicht eingehalten. Dies hat entscheidende Auswirkungen auf die Ätzrate, die mit abnehmender Wasserstoffperoxidkonzentration erheblich nachläßt.

Die Verwendung von Komplexbildnern hat eine beschleunigende Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Ätzprozesses. Die Oxalate haben sich als besonders geeignet für das Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten erwiesen.<sup>75,89</sup> Die Oxalate weisen ein geringes molekulares Gewicht auf und bilden mit den entstehenden Titanperoxiden stabile Komplexe, die aufgrund ihres geringen Löslichkeitsprodukts leicht aus dem Prozeß abzutrennen sind.

Die Citronate bilden mit den Titanperoxiden ebenfalls stabile Komplexe, die aus den jeweiligen Ätzlösungen ausfallen. Da die Komplexbildung sterisch gehemmt ist, kommt es aufgrund der langsameren Komplexbildung zu einem erheblich größeren Materialabtrag als bei der Verwendung von Oxalaten als Komplexbildner.

Die Verwendung eines kathodischen Schutzpotentials ermöglicht den Materialabtrag an Hartmetall zu reduzieren. Das Potential kann eine Auslösung der Bindemetalle aus dem Hartmetall nicht vollständig unterdrücken. Die Ätzdauer wird bei der Verwendung eines kathodischen Schutzpotentials erheblich verlängert ohne die Selektivität des Prozesses auf titanhaltige Hartstoffschichten entscheidend zu verbessern.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens, das die Abwasserentsorgung der Betriebe durch seine Umweltverträglichkeit schont. Das Wasserstoffperoxid ist unter diesem Gesichtspunkt zum Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten prädestiniert, da es sich während des Ätzprozesses rückstandslos verbraucht.

Für eine technische Anwendung scheint das Ätzen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel jedoch ungeeignet, da die Konzentration des Oxidationsmittels während des Ätzprozesses

nicht konstant gehalten werden kann. Dies hat erhebliche Auswirkungen auf die Ätzrate. Ein kontinuierlicher Betrieb eines Verfahrens, das auf Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel basiert, ist nicht möglich.

Ein kontinuierliches und kontrolliertes Oxidieren der titanhaltigen Hartstoffe kann durch die anodische Oxidation in einem elektrolytischen Prozeß besser gewährleistet werden. Mit Hilfe der Spannungsquelle kann die Ätzrate auf einem hohen, konstanten Niveau gehalten werden. Das Oxidationsmittel verbraucht sich während des Prozesses nicht. Unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes ist die anodische Oxidation der Hartstoffschichten dem Ätzen mit Wasserstoffperoxid vergleichbar. Bei der Verwendung des elektrischen Stroms resultieren keine Abbauprodukte des Oxidationsmittels.

#### 4.5. Ätzen durch anodische Oxidation in einem wässrigen System

##### 4.5.1. Einführende Bemerkungen

Titanhaltige Hartstoffschichten können mit einem Oxidationspotential, das größer als 1,3V ist, oxidiert werden, da die Nitridionen ein Schutzpotential in dieser Höhe aufbauen.<sup>10,47,48,92</sup> Ein zum Ätzen der Hartstoffschichten ausreichendes Oxidationspotential wird chemisch durch das Wasserstoffperoxid aufgebracht.

Eine Alternative zur chemischen Oxidation stellt die Oxidation mit Hilfe einer Spannungsquelle dar. Die anodische Oxidation bittet den Vorteil, das sich die Konzentration des Oxidationsmittels während des Ätzprozesses nicht verändert bzw. sich das Oxidationsmittel mit fortschreitender Reaktion nicht verbraucht. Dadurch ist eine gleichmäßige Oxidation gewährleistet.

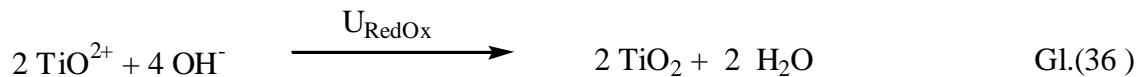
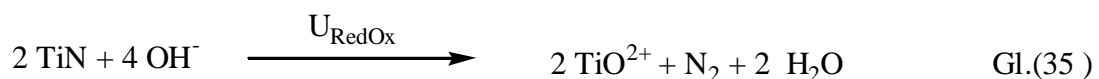
Um titanhaltige Hartstoffbeschichtungen anodisch zu oxidieren, wird das beschichtete Werkstück als Anode an eine Spannungsquelle angeschlossen. Als Gegenkathode zu dieser Anode wird eine Platinelektrode, die chemisch weitgehend inert ist, verwendet.

Die Anordnung der beiden Elektroden wird so gewählt, daß ein möglichst geringer Abstand zwischen der beschichteten Oberfläche der Wendeschneidplatte bzw. dem Werkstück und der Gegenkathode besteht, um ein homogenes Spannungsfeld aufzubauen. Diese Anordnung ermöglicht eine gleichmäßige oxidierende Entschichtung der Hartstoffschicht. Die Apparatur ist temperierbar, um den Prozeß bei einer erhöhten Temperatur durchzuführen bzw. entstehende Reaktionswärme ableiten zu können.

Zu diesem Zweck wurde die in Abb.25 und Abb.26 dargestellte Apparatur entworfen, die die geforderten Bedingungen erfüllt. Die Elektroden lassen sich konträr anordnen. Dies ermöglicht ein homogenes elektrisches Feld um das Werkstück herum. Die gesamte Apparatur wird von einem Kühlmantel umgeben, der eine Wärmezufuhr bzw. -abfuhr ermöglicht.

#### 4.5.2. Anodische Oxidation in einem wässrigen System

Durch die Verwendung der Spannungsquelle kommt es zu einer gleichmäßigen Oxidation und Korrosion der Hartstoffbeschichtung. Das Titannitrid wird über zwei Oxidationsstufen in Reaktion mit dem wässrigen System zu Titandioxid oxidiert. Dabei wird elementarer Stickstoff freigesetzt, der aus der Lösung ausgast.



Das entstehende Titandioxid bildet auf der Oberfläche der Wendeschneidplatte eine Schutzschicht aus.<sup>9</sup> Diese Schicht fungiert als Diffusionsbarriere für die wässrige Lösung. Eine weitere Oxidation der Hartstoffe wird gehemmt.

Der Strom, der durch die Lösung zum Ätzen der titanhaltigen Hartstoffschicht fließt, fällt kurz nach Beginn der Oxidation und Ausbildung der Titandioxidschicht ab. Die

Hartstoffschicht wird durch alleinige anodische Oxidation nur sehr langsam abgetragen. Erst wenn die Titandioxidschicht durch Scherkräfte entfernt wird, kommt es zu einer schnelleren Oxidation des Titanitrids und einem Anstieg des Stroms.<sup>47,48,94,95</sup>

Die anodische Oxidation von Aluminiumnitridschichten verläuft schneller. Das Titanaluminiumnitrid zerfällt als metastabile Lösung der beiden Elementnitride nach einsetzender Oxidation des Titanitrids in seine Bestandteile.<sup>10</sup> Es kommt nicht zur Ausbildung einer passivierenden Schutzschicht auf der Oberfläche der Wendeschneidplatten. Die anodische Oxidation verläuft gleichmäßig, aber aufgrund der nur gering über dem Redoxpotential der titanhaltigen Hartstoffschichten liegenden Spannung, sehr langsam. Dadurch wird die durch den Ätzprozeß freigelegte Bindemetallmatrix den oxidierenden Bedingungen zu lange ausgesetzt.

Bedingt durch die niedrigen Oxidationspotentiale der Bindemetalle kommt es zu einer erheblichen Korrosion der Bindemetallphase, wie in Abb.34 dargestellt.

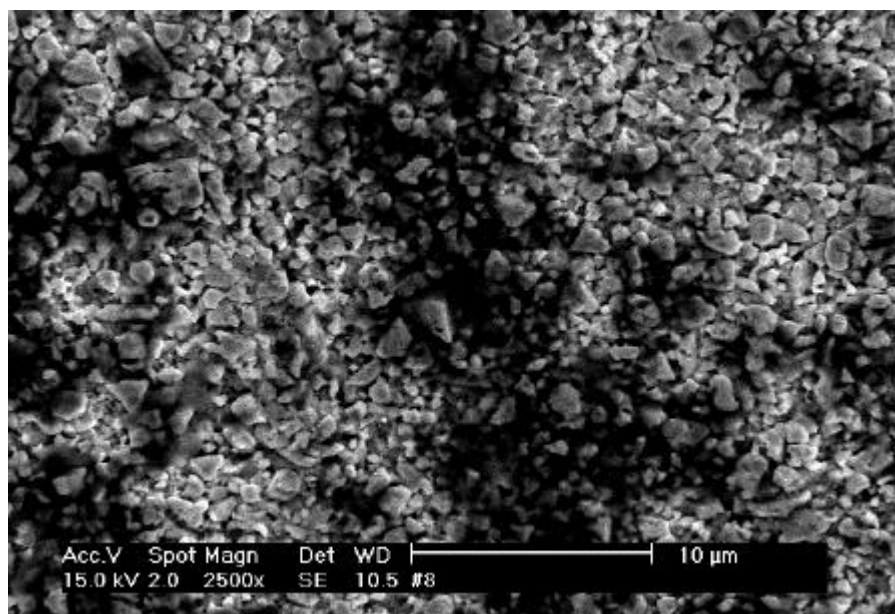
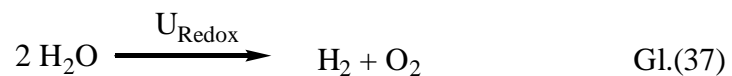


Abb.34: REM-Aufnahme einer Titanaluminiumnitridbeschichteten Wendschneidplatte nach vierstündiger anodischer Oxidation.

Abb.34 zeigt die Oberfläche einer mit Titanaluminiumnitrid beschichteten Wendschneidplatte, die mit einer Spannung von 2 V über eine Dauer von 4 Std. geätzt wurde. Deutlich ist die Korrosion der Hartstoff- und Hartmetallschicht zu beobachten.

Die Bindemetallmatrix wird durch die anodische Oxidation korrodiert. Es kommt zu einem erheblichen Materialabtrag. Das in die Bindemetallmatrix eingebettete Wolframcarbide tritt deutlich aus der Oberfläche der Wendschneidplatte hervor.

Als eine wichtige Nebenreaktion bei der anodischen Oxidation in einem wässrigen System tritt die Elektrolyse des Wassers auf. Die verwendete Spannung von 2V reicht aus, um das Wasser zu zersetzen.<sup>93</sup>



Der bei dieser Elektrolyse freiwerdende Sauerstoff trägt zusätzlich zur Oxidation der Hartstoffe durch Bildung von Oxiden bei. Der Wasserstoff, der sich an der Gegenkathode bildet, gas aus der Ätzlösung in Form von kleinen Blasen aus. Er hat auf die Oxidation der Hartstoffe keinen Einfluß.

Die Elektrolyse des Wassers begrenzt den verwendbaren Spannungs- und Strombereich erheblich. Eine Erhöhung der Spannung bzw. des Stroms hat die Steigerung der Elektrolysereaktion zur Folge.

Der Konzentrationsanstieg von Cobaltionen in der Ätzlösung kann mit Hilfe von AAS-Messungen verfolgt werden. Die Cobaltionenkonzentration fungiert als ein Indikator für den oxidativen Abbau der Bindemetallphase. Das Ergebnis ist vergleichbar mit dem Ätzen der titanhaltigen Hartstoffschichten durch Wasserstoffperoxid als alleiniges Oxidationsmittel, wie in



Abb.35 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Konzentrationen von Cobalt und Nickel signifikant höher liegen als bei der Oxidation durch Wasserstoffperoxid. Dies ist auf das verwendete, höhere Oxidationspotential zurückzuführen.

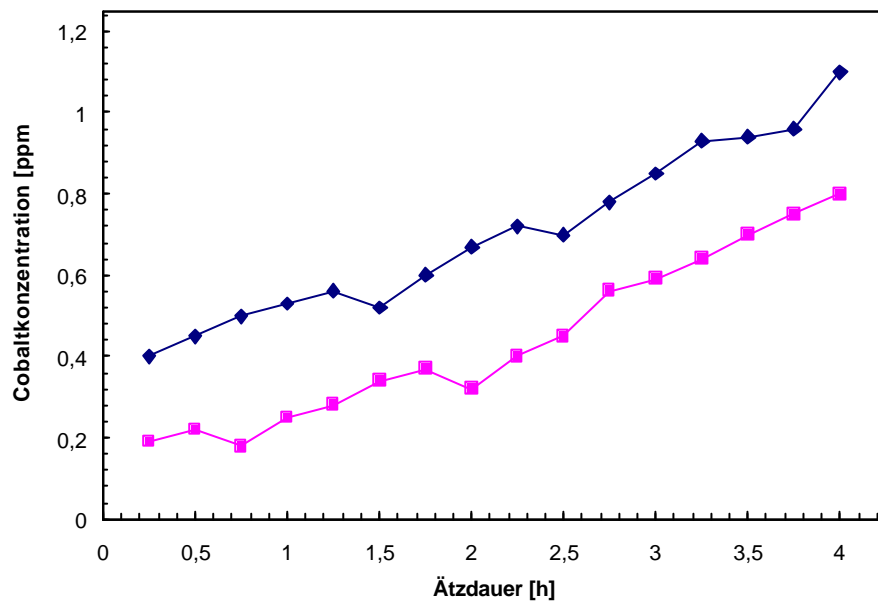


Abb.35: AAS-Messung der Cobaltkonzentration gegen die Ätzdauer; Anodische Oxidation von TiN im Vergleich mit Oxidation durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Rauten = anodische Oxidation; Viereck = Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

In Analogie zu den durchgeführten Versuchen zur Oxidation der titanhaltigen Hartstoffschichten mit Hilfe von Wasserstoffperoxid sollte die Verwendung von Komplexbildnern die Ätzrate erhöhen und einen früheren Abbruch des Ätzprozesses zulassen. Dadurch kann der Abtrag des Hartmetalls reduziert werden, da die Oberflächen kürzere Zeit den oxidativen Bedingungen ausgesetzt sind.

---



---

Ätzdauer [h]	Cobaltionenkonzentration [ppm] Oxidationsmittel H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cobaltionenkonzentration [ppm] Anodische Oxidation
0,25	0,19	0,40
0,50	0,22	0,45
0,75	0,18	0,50
1,00	0,25	0,53
1,25	0,28	0,56
1,50	0,34	0,52
1,75	0,37	0,60
2,00	0,32	0,67
2,25	0,40	0,72
2,50	0,45	0,70
2,75	0,56	0,78
3,00	0,59	0,85
3,25	0,64	0,93
3,50	0,70	0,94
3,75	0,75	0,96
4,00	0,80	1,10

---

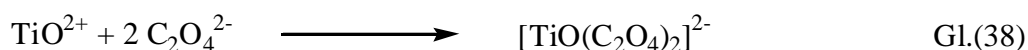


---

Tab.12: Vergleichende Messwerte der Cobaltionenkonzentration in den Ätzlösungen für die Oxidation der Bindemetallphase bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder einer Spannungsquelle als Oxidationsmittel.

#### 4.5.3. Anodische Oxidation mit Komplexbildnern

Die Salze der Oxalsäure, die Oxalate, haben sich in den durchgeführten Versuchsreihen als besonders geeignete Komplexbildner zum Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten erwiesen. Wird die Hartstoffschicht in einem wässrigen System durch eine Spannungsquelle oxidiert, bleibt die Oxidation des Titans auf der Stufe der Titanoxide stehen. Bei der Reaktion zwischen den Titanoxiden und den Oxalaten werden die Titanoxooxalate gebildet.<sup>89</sup>



Für die Versuchsreihen zum anodischen Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten werden wässrige Lösungen von Natriumoxalat verwendet, denen zum Einhalt des optimalen pH-Bereichs von 8-9 ein Phosphatpuffer zugesetzt ist.

Die bei dieser Versuchsanordnung zu erwartende Bildung von Titanoxooxalato-n-hydraten, als schwer lösliche Komplexanionen, ist literaturbekannt.<sup>89</sup> Sie können durch die Reaktion von wässrigen alkoholischen Lösungen von Titan-tetrachlorid mit Natriumoxalat oder Kaliumoxalat synthetisiert werden. Die entstehenden Komplexe können durch Umkristallisation aus alkoholischen Lösungen isoliert werden.

#### 4.5.4. Nachweis der gebildeten Komplexe durch Röntgenstrukturaufnahmen

Der Nachweis der gebildeten Titanoxooxalate gelingt durch die Aufnahme einer Röntgenkristallstrukturaufnahme der gewonnenen schwer löslichen Salze.<sup>96</sup> Die gebildeten Titanoxooxalate lassen sich durch Umkristallisation aus den alkoholischen Lösungen der eingedampften Ätzlösungen gewinnen.

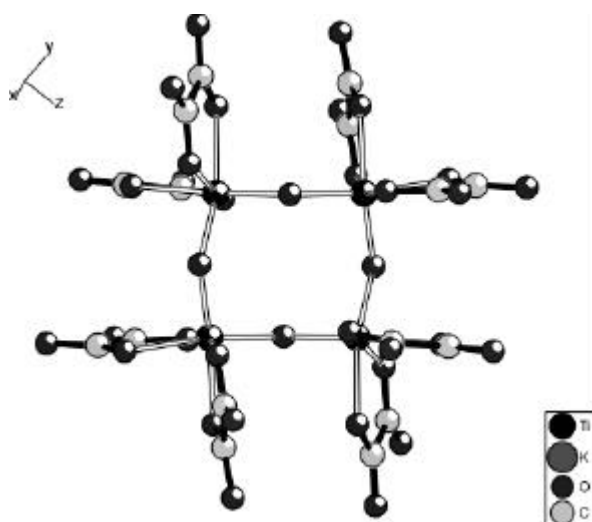


Abb.34: Ausschnitt aus der Röntgenstrukturaufnahme von Kalium-Titanoxooxalat-n-hydrat; anionische Struktur.

In Abb.36 ist ein Ausschnitt aus der literaturbekannten Kristallstruktur von Kalium-Titanoxooxalat-n-hydrat dargestellt, das durch anodische Oxidation und Verwendung von Kaliumoxalat als Komplexbildner aus den titanhaltigen Hartstoffschichten synthetisiert und aus alkoholischen Lösungen durch Umkristallisation isoliert wurde.

Die gebildeten Titanoxooxalate bilden tetramere Einheiten. Die Titanatome sind jeweils sechsfach koordiniert und mit zwei zueinander cis-ständigen Sauerstoffatomen verbrückt.

Zusammen mit den zweizähligen Oxalatgruppen werden verdrehte Oktaedergruppen gebildet. Vier dieser Oktaedergruppen bilden ein komplexes Anion.

Durch die Röntgenstrukturaufnahme wird die in der Literatur bekannte Struktur bestätigt und die Bildung von Titanoxooxalaten nachgewiesen

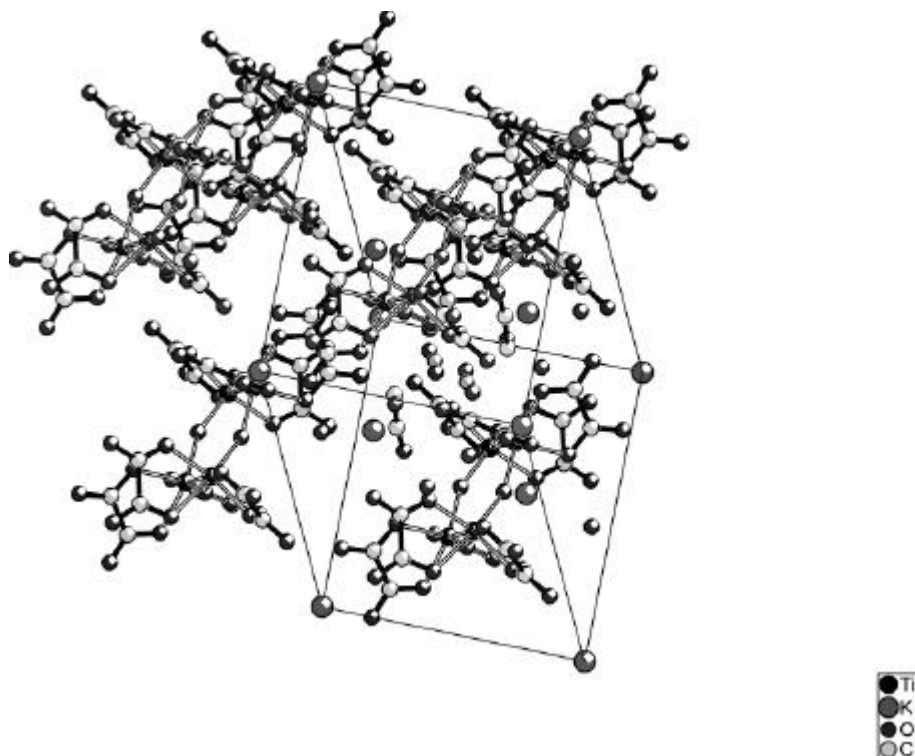


Abb.37: Einheitszelle der Struktur von Kalium-Titanoxooxalat-n-hydrat.

In Abb.37 ist die Einheitszelle des Kalium-Titanoxooxalats dargestellt. Deutlich sind die tetrameren Einheiten und die hohe Vernetzung der komplexen Anionen zu erkennen. Durch die hohe Vernetzung der einzelnen tetrameren Einheiten untereinander erreicht die Verbindung ein sehr hohes molekulares Gewicht.

#### 4.5.5. Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Ätzlösungsrückstände

Die bei dem Ätzprozeß durch anodische Oxidation entstehenden Titanoxooxalate fallen als farblose Salze beim Einengen aus den Ätzlösungen aus und können leicht abgetrennt werden. Durch Umkristallisation aus alkoholischer Lösung lassen sich die Titanoxooxalate isolieren.<sup>89</sup>

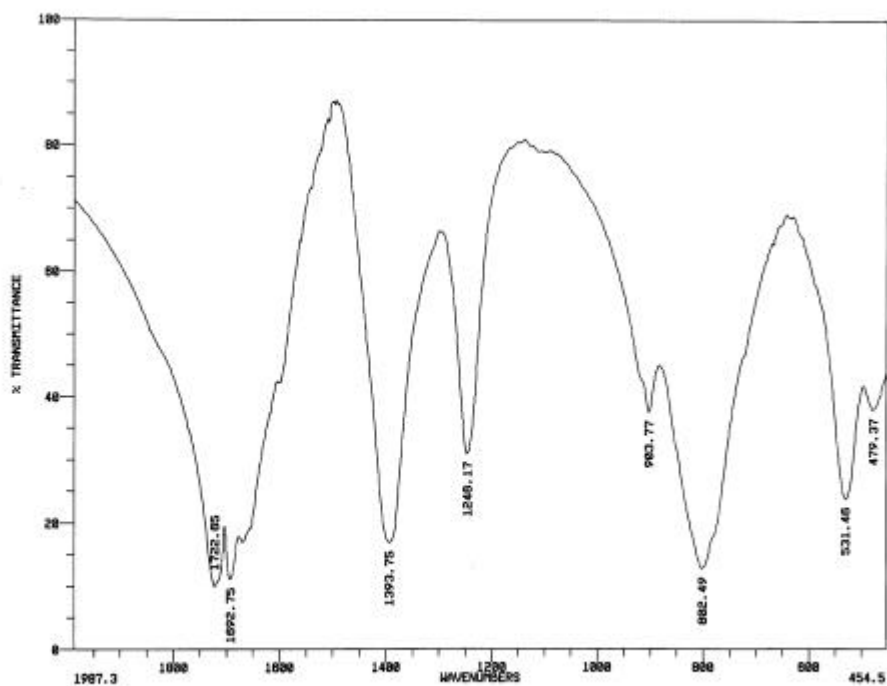


Abb.38: IR-Spektrum von Natriumoxodioxalatotitanat-n-hydrat als KBr-Pressling

Die Spektren der isolierten Titanoxodioxalate stimmen mit den in der Literatur bekannten überein. In den Spektren sind neben den der Oxalagruppe zuordbaren Frequenzen, deutlich die Frequenzbanden für die  $\nu(\text{TiO})$ -Schwingung bei  $802\text{ cm}^{-1}$  und die charakteristische

Schulter bei  $903\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren. In Tab.13 sind die detektierten Banden den aus der Literatur bekannten zugeordnet.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Zuordnung
experimentell	Literatur	
1722	1710	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1792	1678	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
12393	1385	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$
1246	1241	$\nu(\text{C}-\text{O})$
903	888	$\nu(\text{C}-\text{O})$
802	795	$\nu(\text{Ti}-\text{O})$
531	512	$\nu(\text{Ti}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$

Tab13: IR-Daten von Titanoxodioxalatanionen.

#### 4.5.6. Ätzen von Titanaluminiumnitridschichten durch anodische Oxidation mit Komplexbildnern

In Analogie zum Ätzen der Titanitridbeschichtung verläuft die anodische Oxidation der Titanaluminiumnitridbeschichtung. Es kommt durch die einsetzende Auflösung der Titanaluminiumnitridbeschichtung nach Oxidation des Titanitrids zu einem schnelleren Abbau der Beschichtung, wie es in den vorherigen Versuchsreihen beobachtet worden ist.

In Abb.39 ist die REM-Aufnahme einer Wendeschneidplattenoberfläche abgebildet, die mit Titanaluminiumnitrid beschichtet ist. Deutlich ist zu erkennen, daß sich die Beschichtung durch die Oxidation des unter der Hartstoffschicht liegenden Hartmetalls von der Wendeschneidplatte abgelöst hat. Es ist zur Rißbildung gekommen, die einen Lochfraß und daraus resultierende Unterwanderung der Beschichtung ermöglicht.

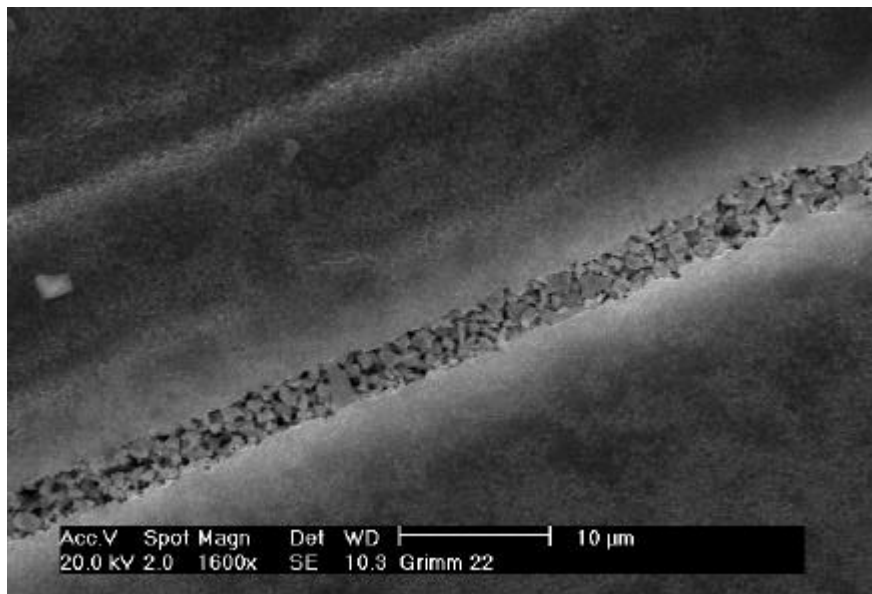


Abb.36: REM-Aufnahmen einer mit  $Ti_{1-x}Al_xN$  beschichteten Wendeschneidplatte, Rißbildung und Unterwanderung der Beschichtung.

Bedingt durch diese Unterwanderung der Korrosionsschutzschicht kommt es zu einem schnelleren oxidativen Abbau der Titanaluminiumnitridbeschichtung.



#### 4.5.7. Fazit der Anodischen Oxidation in einem wässrigen System.

Die anodische Oxidation ist neben der Oxidation mit Hilfe von Wasserstoffperoxid eine effektive Methode um titanhaltige Beschichtungen zu oxidieren und korrodieren. Im Gegensatz zum Ätzen mit Wasserstoffperoxid verbraucht sich während der Reaktion das ‘Oxidationsmittel’ nicht. Es kommt zu einem gleichmäßigeren Abbau der Hartstoffbeschichtungen, da das elektrische Feld homogen um das Werkstück ist.

Die anodische Oxidation ist durch die Verwendung einer Spannungsquelle wesentlich kontrollierbarer als die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Eine Eskalation der Reaktion wie bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wird vermieden, da bei der anodischen Oxidation keine Reaktionswärme freigesetzt wird, die zu einem Aufschäumen der Lösung oder einer anderen Beeinflussung des Ätzprozesses führt.

Die Verwendung von Oxalaten als Komplexbildner zum Abfangen der freigesetzten Titankationen gelingt in Analogie zu den vorher durchgeführten Versuchsreihen. Durch die Verwendung von Komplexbildnern kann die Ätzrate erhöht werden. Die Erhöhung der Ätzrate

ermöglicht einen vorzeitigen Abbruch des Ätzprozesses, so daß die Oberflächen den oxidierenden Versuchsbedingungen nur über einen sehr kurzen Zeitraum ausgesetzt sind.

Für die technische Anwendung in einem Entschichtungsverfahren ist die anodische Oxidation besser geeignet als die naßchemische Oxidation mit Wasserstoffperoxid. Die Verwendung einer Spannungsquelle zum oxidativen Abbau der Hartstoffschichten läßt eine kontinuierliche Prozessführung zu.

Eine große Behinderung der Oxidation stellt die Elektrolyse des Wassers dar. Sie verhindert die Verwendung von höheren Spannungen und Stromdichten, die einen schnelleren oxidativen Abbau der Hartstoffschichten ermöglichen würden. Um mit höheren Strom und Spannungsdichten arbeiten zu können, ist der Wechsel des Lösemittels erforderlich. Ein geeignetes Lösemittel ist das in der Industrie weitverbreitete Acetonitril.

## 5 Ätzen in nicht wässrigen Systemen

### 5.1 Einführende Bemerkungen

Der Effekt einer Steigerung der Spannung und des Stroms wird durch die Elektrolysereaktion des Wassers limitiert. Eine Steigerung der Zersetzungsspannung hat eine Steigerung der Gasentwicklung durch die Elektrolyse des Wassers zur Folge. Der bei der Elektrolyse entstehende Sauerstoff trägt zur zusätzlichen Korrosion bei. Auf die Selektivität der Oxidation bzw. Korrosion der Hartstoffschicht hat die Steigerung der Zersetzungsspannung und -stroms keine Auswirkung.

Um die störende Gasentwicklung zu unterdrücken, ist der Wechsel des Lösemittels erforderlich. Es wird ein Lösemittel verwendet, das ein wesentlich höheres Oxidationspotential aufweist als Wasser. Durch die Elektrolyse des Lösemittels soll kein Sauerstoff freigesetzt werden, um die Bildung von Oxiden zu vermeiden. Ein Lösemittel das beide Bedingungen erfüllt ist das Acetonitril.

Im Acetonitril sind die Oxidationspotentiale für Titannitrid und Titanaluminiumnitrid erheblich niedriger als im Wasser, so daß zur Oxidation der Hartstoffschichten ein geringeres Oxidationspotential aufgewendet werden muß.<sup>97</sup> Die Potentiale der Hartmetallkomponenten werden nicht so weit abgesenkt. Durch den Lösemittelwechsel wird der Potentialunterschied zwischen den einzelnen Systemkomponenten geringer.

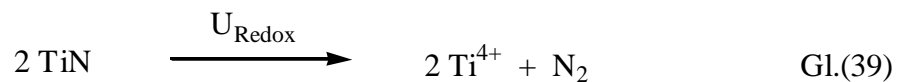
Bei der Zersetzung des Acetonitrils wird kein Sauerstoff freigesetzt, zudem ist die Elektrolyse des Acetonitrils aufgrund seiner geringen Leitfähigkeit minimal. Eine Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht kann bei der Verwendung von absolutiertem Acetonitril ausgeschlossen werden, wenn unter inerten Bedingungen anodisch oxidiert wird.

## 5.2 Anodische Oxidation von Titannitrid in Acetonitril

Um die Spannung und den Strom für die anodische Oxidation der Hartstoffschichten im Acetonitril zu erzeugen, muß dem Lösemittel ein Leitsalz zugefügt werden. Dieses Leitsalz muß sich gut in nicht wässrigen Systemen lösen können und eine hohe Beweglichkeit aufweisen. Ein Leitsalz, das beide genannten Bedingungen erfüllt, ist das Tetraethylammoniumbromid.<sup>98</sup> Es ist gut löslich in Acetonitril und setzt bei seiner Zersetzung durch den Strom keinen Sauerstoff frei.

Für die Versuchsreihen zum Ätzen der Hartstoffschichten wird die bei der anodischen Oxidation verwendete Elektrolyseapparatur eingesetzt. Anstelle der wässrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung wird der Elektrodenraum mit Acetonitril, in dem das Tetraethylammoniumbromid als Leitsalz gelöst ist, gefüllt.

Bei der Oxidation und Korrosion der Hartstoffschicht durch den anodischen Strom wird das Nitrid zu elementarem Stickstoff oxidiert, der in Form von Blasen aus der Lösung ausgast. Die gebildeten Titankationen werden durch das Acetonitril solvatisiert.



Zur Oxidation der Titannitridschicht in Acetonitril kann eine deutlich höhere Stromstärke verwendet werden als bei der Oxidation im wässrigen System, da die störende Elektrolyse des Wassers entfällt. Aufgrund der höheren Spannung und den im Acetonitril niedrigeren Oxidationspotentialen resultiert eine schnellere Oxidation und Korrosion des Hartstoffs.

### 5.3 Anodische Oxidation von Aluminiumnitrid in Acetonitril

Da die Oxidation der Nitridionen die Abbaureaktion der titanhaltigen Hartstoffe limitiert, wird für den oxidativen Abbau der Titanaluminiumnitridbeschichtung dieselbe Versuchsanordnung verwendet, wie beim Ätzen von Titannitridoberflächen. Da das Titanaluminiumnitrid eine metastabile Legierung der beiden Elementnitride ist, zerfällt es nach der Oxidation der Nitridionen in seine Bestandteile.

Im Gegensatz zum wässrigen System ist das Ätzen von Titanaluminiumnitridbeschichtungen nicht wesentlich schneller als die Entschichtung von Titannitridoberflächen. Aufgrund des Sauerstoffmangels im Lösemittel kommt es beim Ätzen der Titannitridoberflächen nicht zur Ausbildung von passivierenden Oxidschichten.

Die anodische Oxidation ist nicht selektiv auf titanhaltige Hartstoffe, daher kommt es zu einem erheblichen Abtrag an Hartmetall. Dieser Abtrag an Hartmetall verläuft bedingt durch die niedrigeren Oxidationspotentiale der Hartmetallkomponenten wesentlich schneller ab, als die Korrosion der Hartstoffschicht.

Wird die Beschichtung nicht gleichmäßig abgetragen kann es zu einer Rißbildung kommen. Das Hartmetall wird oxidativ abgebaut und die Bindung zwischen Hartmetall und Hartstoffbeschichtung löst sich auf. Die Beschichtung verliert ihre Haftung und löst sich in großen Stücken vom Werkstück. In Abb.37 ist eine REM-Aufnahme einer Rißbildung in der Hartstoffschicht dargestellt, es kommt zu einem beschleunigten Abbau der Hartstoffbeschichtung.

Die Oxidation der Titanaluminiumnitridbeschichtung erfolgt innerhalb von 1,5 Std. bis zur makroskopischen Entschichtung der Wendschneidplatte. Dies ist wesentlich schneller als die Ätzdauer im wässrigen System. Die verkürzte Ätzdauer ermöglicht einen vorzeitigen Abbruch des Ätzprozesses. Die Hartmetallschichten werden den oxidierenden Bedingungen des

Ätzprozesses nur für eine kurze Zeit ausgesetzt. Es resultiert daher nur eine geringe Abtragung des Hartmetalls.

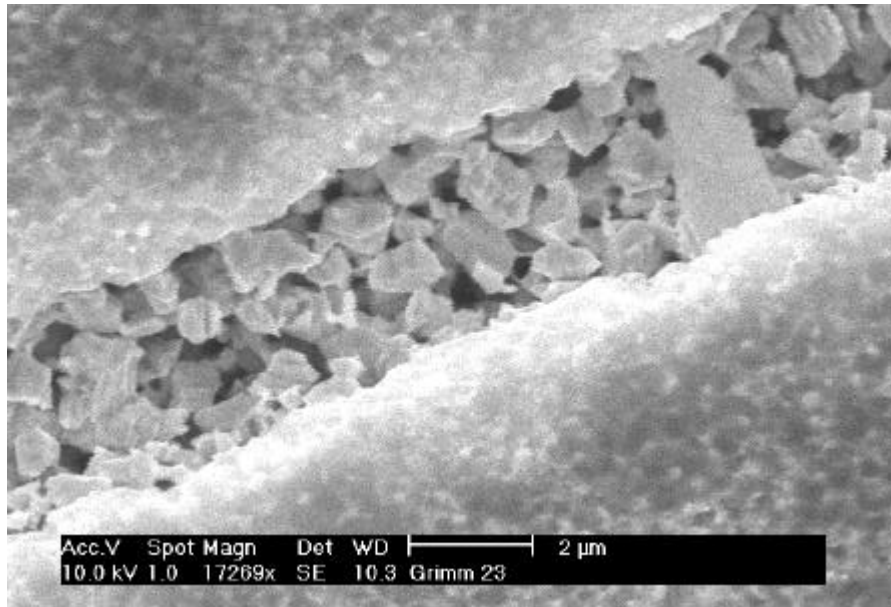


Abb.37: Wendschneidplatte anodisch geätzt, Oberfläche durch verstärkte Oxidation des Hartmetalls unterwandert.

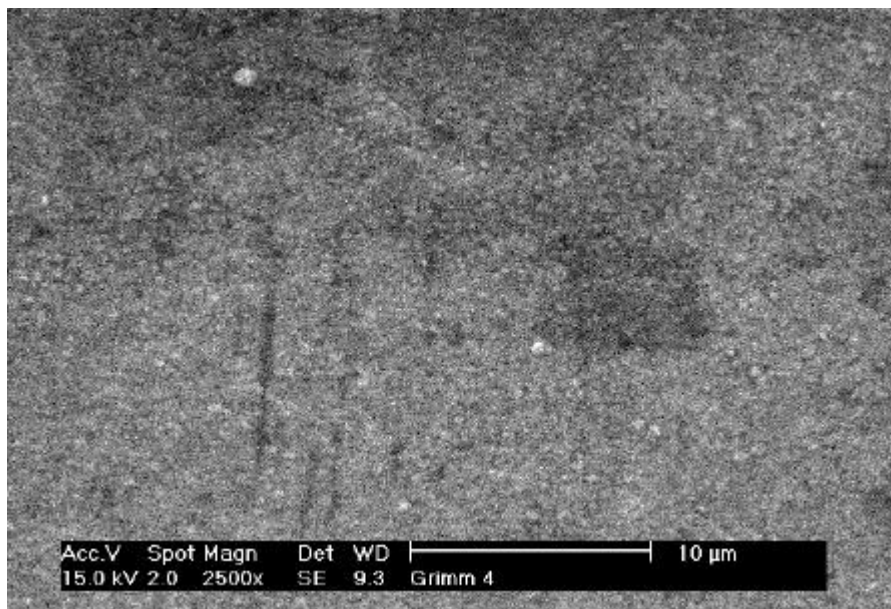


Abb.38: Wendschneidplattenoberfläche anodisch geätzt in Acetonitril.

Bedingt durch die Verwendung der Spannungsquelle kommt es zu einem sehr gleichmäßigen Abbau der Hartstoffbeschichtung. In Abb. 38 ist die Oberfläche einer Wendeschneidplatte abgebildet, die mit der Methode der anodischen Oxidation in Acetonitril behandelt wurde. Deutlich ist zu erkennen, daß es kaum zu einem Abbau des Hartmetalls bzw. der Bindemetallmatrix gekommen ist.

Der geringere Abtrag an Hartmetall läßt sich anhand von AAS-Messungen der eingedampften Ätzlösungen dokumentieren. Es wird eine deutlich geringere Konzentration an Cobaltionen, als Indikator für das Ausmaß des oxidativen Abbaus der Bindemetallphase, in den Ätzlösungen gemessen als im wässrigen System. In Abb.39 sind die Meßergebnisse für das Ätzen einer mit Titanaluminiumnitrid beschichtete Wendeschneidplatte (K10) vergleichend nebeneinander aufgetragen.

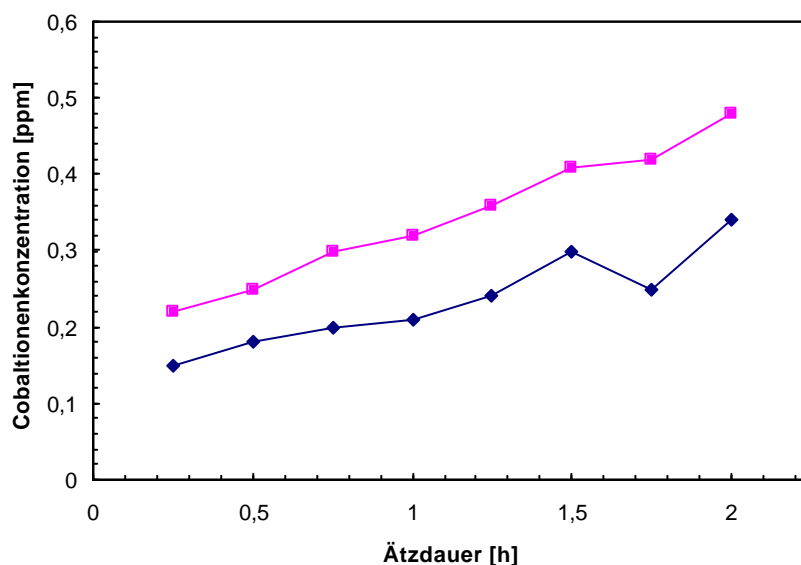


Abb.39: AAS-Messung der Cobaltkonzentration gegen die Ätzdauer; Vergleich der anodischen Oxidation im wässrigen System und in Acetonitril; Rauten = wässriges System; Viereck = Acetonitril.

---



---

Ätzdauer	Cobaltionenkonzentration	Cobaltionenkonzentration
[h]	[ppm]	[ppm]
	Wässriges System	Acetonitril
0,25	0,22	0,15
0,50	0,25	0,18
0,75	0,30	0,20
1,00	0,32	0,21
1,25	0,36	0,24
1,50	0,41	0,30
1,75	0,42	0,25
2,00	0,48	0,34

---



---

Tab.15: Vergleichende Messung der Cobaltionenkonzentration für das anodische Ätzen einer mit  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$  beschichteten Wendeschneidplatte in wässrigen System und in Acetonitril.

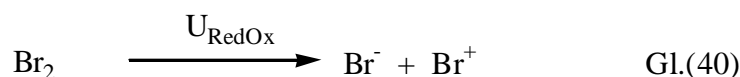
Es ist deutlich ein geringerer Abbau an Bindemetall durch das anodische Ätzen in Acetonitril festzustellen. Die erzielten Ergebnisse entsprechen jedoch nicht den Zielvorgaben, die am Anfang der vorliegenden Arbeit definiert wurden. Die Abmessungen der Werkstücke werden zwar erheblich geringer beeinträchtigt als bei den Versuchsreihen im wässrigen System, aber es kommt dennoch zu einem Abbau der Bindemetallphase und damit zu einer Veränderung der tribologischen Eigenschaften des Hartmetalls.<sup>44</sup>



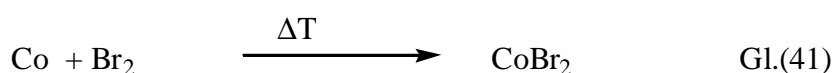
#### 5.4 Verwendung von Brom als Komplexbildner bei der anodischen Oxidation von Titannitrid in Acetonitril

Um die Selektivität der anodischen Oxidation von titanhaltigen Hartstoffschichten zu erhöhen, wurde wie bei der Oxidation im wässrigen System der Einsatz eines Komplexbildners verfolgt um die entstehenden Titankationen abzufangen und die Abbaureaktion zu beschleunigen.

Das als Komplexbildner eingesetzte Brom wird durch die Spannungsquelle elektrolysiert. An den beiden Polen der Elektrolyseanordnung entstehen die entsprechenden Ionen.

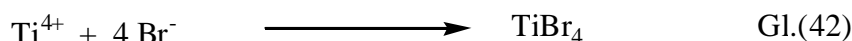


Es ist literaturbekannt, daß die Bildung der Bromidsalze von Cobalt nur durch die Reaktion der reinen Elemente bei erhöhter Temperatur erfolgt<sup>99</sup>.



Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ist die Bildung der Bromide auszuschließen.

Das der Ätzlösung zugesetzte Brom unterliegt bei den herrschenden Reaktionsbedingungen einer Elektrolyse. Das durch die Elektrolyse freigesetzte Bromid reagiert selektiv mit den Titankationen zu Titantetrabromid, das sich im Acetonitril in Form von Titantetrabromid-Acetonitril Addukten löst.



Durch die selektive Reaktion des als Komplexbildner eingesetzten Broms mit dem Titan und der anodischen Oxidation durch die Spannungsquelle kommt es zu einem sehr gleichmäßigen oxidativen Abbau der Hartstoffschicht.

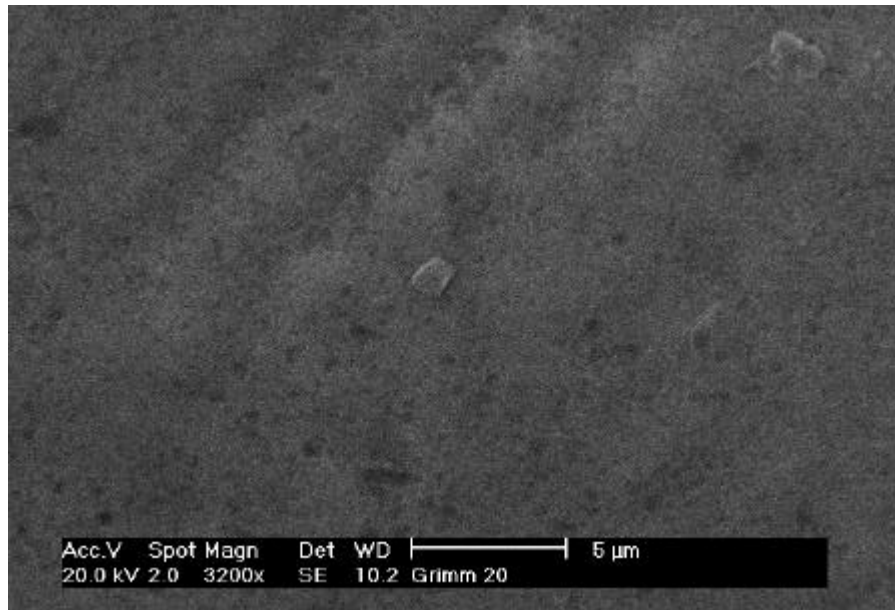


Abb.39: REM-Aufnahme einer mit TiN beschichteten Wendschneidplatte; anodisch geätzt unter Verwendung von Brom als Komplexbildner.

Die Bildung der Titantetrabromid-Acetonitril-Addukte ist schwer nachzuweisen, da das Titantetrabromid sehr luftempfindlich ist. An der Atmosphäre zersetzt es sich sofort unter Rauchentwicklung.

### 5.5 Verwendung von Brom als Komplexbildner bei der anodischen Oxidation von Titanaluminiumnitrid in Acetonitril

Das bei der anodischen Oxidation der Titanaluminiumschicht freigesetzte Aluminium reagiert mit den durch Elektrolyse erzeugten Bromidionen zu dimeren Aluminiumbromiden, die sich im Acetonitril lösen.



Daher wird der oxidative Abbau der Titanaluminiumnitridschicht ausschließlich durch die Oxidation des Titannitrids begrenzt. Ist das Titannitrid oxidiert zerfällt die metastabile Lösung der Elementnitride und es kommt zu einem Abbau der Hartstoffschicht.

Der Abbau der Titanaluminiumnitridschicht erfolgt selektiv und schonend für die Hartmetalloberfläche. In Abb. 40 ist die REM-Aufnahme einer Wendeschneidplattenoberfläche abgebildet, die mit der beschriebenen Methode geätzt worden ist. Deutlich ist zu erkennen, daß es zu einem sehr gleichmäßigen und selektiven Abbau der Hartstoffschicht gekommen ist.

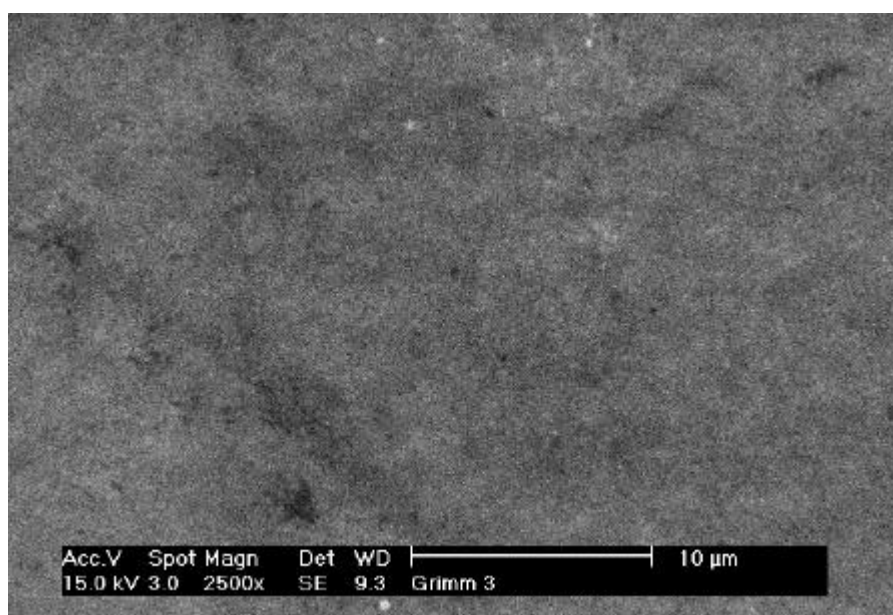


Abb.40: Wendeschneidplattenoberfläche geätzt durch anodische Oxidation und Brom als Komplexbildner.

Der oxidative Abbau der Hartstoffschicht in Acetonitril liefert in Bezug auf Erhalt der Konsistenz der Hartmetalle die besten Ergebnisse. Dies wird auch durch die Atomabsorptionsspektren der Cobaltionenkonzentrationen in den Ätzlösungen deutlich.

Die ermittelten Cobaltionenkonzentrationen liegen deutlich unter denen der anderen Ätzmethoden.

Um die hohe Selektivität der Methode zu unterstreichen wurden Versuche mit unbeschichteten Wendeschneidplatten unternommen. Die Wendeschneidplatten wurden über einen Zeitraum von 3 Std. den oxidierenden Bedingungen ausgesetzt.

In Abb.41 ist der Konzentrationsverlauf der Cobaltionen während des Ätzens einer unbeschichteten Wendeschneidplatte durch anodische Oxidation in Acetonitril und Verwendung von Brom als Komplexbildner dargestellt.

Die Cobaltkonzentration steigt nur mit einer minimalen Steigung über einen 3 stündigen Zeitraum.

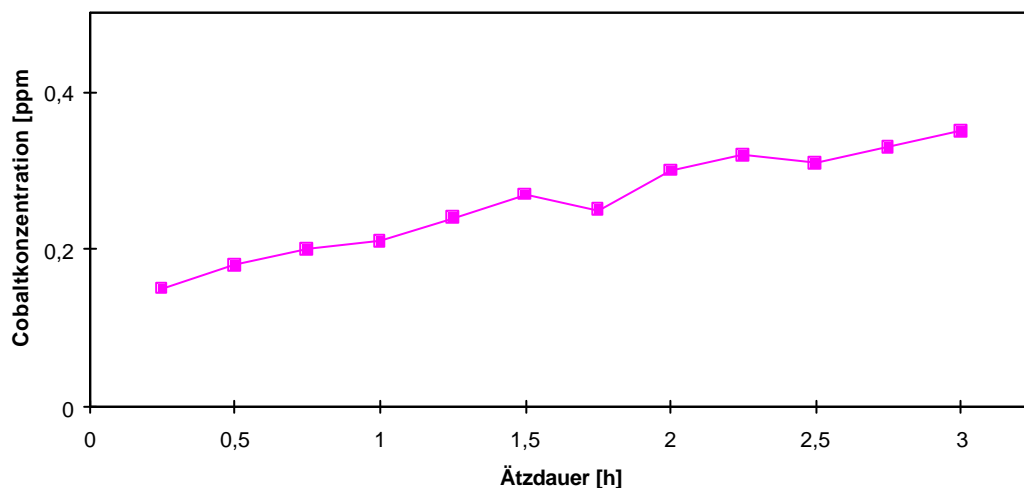


Abb.41: AAS-Messung für die Cobaltionenkonzentrationsänderung während der anodischen Oxidation unbeschichteter Wendeschneidplatten in Acetonitril mit Brom als Komplexbildner.

---

Ätzdauer	Cobaltionenkonzentration
[h]	[ppm]
0,25	0,15
0,50	0,19
0,75	0,20
1,00	0,22
1,25	0,23
1,50	0,25
1,75	0,28
2,00	0,30
2,25	0,27
2,50	0,35
2,75	0,33
3,00	0,34

---

Tab.16: AAS-Messwerten für die Cobaltionenkonzentrationsänderung während der anodischen Oxidation unbeschichteter Wendschneidplatten in Acetonitril mit Brom als Komplexbildner.

### 5.6 Fazit der anodischen Oxidation in einem nicht wässrigen System

Die anodische Oxidation in wässrigen, wie in nicht wässrigen Systemen, hat sich neben der Oxidation mit Hilfe von Wasserstoffperoxid als eine effektive Methode zum Abbau von titanhaltigen Beschichtungen erwiesen. Im Gegensatz zum Ätzen mit Wasserstoffperoxid verbraucht sich während der Reaktion das 'Oxidationsmittel' nicht. Ein kontinuierlicher Abbau der titanhaltigen Hartstoffschicht ist gewährleistet.

Es resultiert ein sehr gleichmäßiger Abbau der Hartstoffbeschichtungen, der zusätzlich durch das um das Werkstück homogen verteilte elektrische Feld unterstützt wird.

Die anodische Oxidation ist durch die Verwendung einer Spannungsquelle wesentlich kontrollierbarer als die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Durch die Verwendung eines nicht wässrigen Systems kann die Ätzrate durch die Erhöhung der Spannung und des Stroms signifikant erhöht werden. Die Entschichtungszeiten für die verwendeten Wendschneidplatten können um ein Vielfaches verkürzt werden.

Die Verwendung von Komplexbildnern zur Steigerung der Selektivität des Prozesses kann durch die Verwendung von Brom bestätigt werden. Das Brom reagiert nur selektiv mit den Hartstoffkomponenten zu den entsprechenden Bromiden und verhält sich gegenüber den Hartmetalloberflächen neutral.

Für die technische Anwendung zur Entschichtung von titanhaltigen Hartstoffschichten hat sich die anodische Oxidation im nicht wässrigen System als besonders geeignet herausgestellt.

Als Nachteil der anodischen Oxidation ist die Verwendung des Acetonitrils als Lösemittel anzuführen. Die Toxizität des Lösemittels entspricht nicht der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit. Vergleichbare Ergebnisse sind in einem wässrigen System jedoch nicht zu erzielen.

Obwohl sich die Oxidation als sehr selektiv erwiesen hat, erfüllt sie nicht die am Anfang der Arbeit gesetzten Standards, da es zu einem oxidativen Abbau der Bindemetallmatrix und damit zu einer Veränderung der tribologischen Eigenschaften der Wendeschneidplatten kommt.

## **6 Rückgewinnung von Precursoren zur CVD-Abscheidung**

### **6.1 Einführende Bemerkungen**

Der Umweltschutz hat in den letzten Jahrzehnten in der Ökonomie einen höheren Stellenwert erlangt. Durch die Reduzierung bzw. Vermeidung von Abfallprodukten lassen sich die Produktionskosten um ein Vielfaches herabsetzen. Dabei erhält die Rückgewinnung von Rohstoffen in Form eines Kreisprozesses einen besonderen Stellenwert. Ein optimales Verfahren erlaubt neben der Rückgewinnung auch eine Veredelung der gewonnenen Rohstoffe in Form von Produkten, die wieder in den Produktionsprozeß einfließen.

In der vorliegenden Arbeit ist neben dem Schwerpunkt des Ätzens von titanhaltigen Hartstoffschichten die Rückgewinnung der Hartstoffkomponenten durch die Synthese einer metallorganischen Substanz zur möglichen CVD-Abscheidung von titanhaltigen Hartstoffschichten als erweiterte Zielsetzung verfolgt worden.

Mit dieser Aufgabenstellung wird zum Einen eine Reduktion der Abfallprodukte des Ätzprozesses angestrebt, zum Anderen eine kostengünstige Synthese eines Precursors für die CVD-Abscheidung versucht, da ein Teil der Ausgangssubstanzen nicht mehr aufwendig synthetisiert werden müssen, sondern als Abfallprodukte des Ätzprozesses anfallen.

Ein Precursor ist eine Verbindung, die sublimierbar ist und in der Gasphase mit Hilfe eines Trägergasstroms zu einem Substrat transportiert wird. An der heißen Oberfläche des Substrats kommt es zu einem thermischen Zerfall der Verbindung unter Abscheidung der angestrebten Metall- oder Hartstoffoberfläche.



Für die Verwendung als Precursor in einem CVD-Prozeß eignen sich nicht alle chemischen Substanzen. Verbindungen, die in einem CVD-Prozeß eingesetzt werden, müssen verschiedene Bedingungen erfüllen:<sup>25,100,101,102</sup>

- kontrollierbare, leichte Verdampfbarkeit
- niedrige Zersetzungstemperatur
- ausreichende Differenz zwischen Verdampfungs- und Zersetzungstemperatur
- leichte (und kostengünstige) Zugänglichkeit
- sichere Handhabung
- begünstigte Metall-Ligand-Fragmentierung, thermisch stabile Abgangsgruppen

In der Praxis haben sich metallorganische Verbindungen als Precursoren etabliert, da sie meist eine hohe Flüchtigkeit aufweisen. Diese leichte Sublimierbarkeit resultiert aus einer maximalen sterischen und koordinativen Abschirmung des Metallzentrums, bei minimaler Molmasse und möglichst sphärischer Molekülgestalt. Sind diese Bedingungen erfüllt, können Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen vermieden werden.

Neben diesen grundlegenden Bedingungen müssen die Precursoren dem Prinzip des Molecular Engineering folgend, die einzelnen Elementkomponenten enthalten, die der gewünschten Hartstoffschicht zu Grunde liegen.<sup>103,104</sup> Für die Erzeugung von Titannitridschichten ist demnach die Koordination des Titans über Stickstoffatome anzustreben.

## 6.2 Geeignete Precursoren zur CVD-Abscheidung von Titannitridschichten

Als einfachste Verbindungsklasse zur Erzeugung von titanhaltigen Hartstoffschichten können die Titan(IV)halogenide in Verbindung mit einem stickstoffhaltigen Reaktandgas, z. B. Ammoniak, verwendet werden.

Bei der Verwendung der Titanhalogenide kommt es zu einer erheblichen Dotierung der Hartstoffschicht mit Halogeniden. Aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit und niedrigen Zersetzungstemperatur ist eine hohe Aufwachsgeschwindigkeit der Hartstoffschichten möglich.<sup>25</sup> Dies hat einen signifikanten Einfluß auf die tribologischen Eigenschaften der erzeugten Schichten, da es zu einem columnaren und porösen Aufbau der Oberflächen kommt.<sup>45,53</sup> Daher ist die sofortige Verwendung der beim anodischen Oxidieren von titanhaltigen Hartstoffschichten in Acetonitril anfallenden Titan-tetrabromid-Acetonitril-Addukte für die Erzeugung homogener Oberflächen ungeeignet.

Durch die bei der Abscheidung erzeugten porösen Schichten können die Ätzlösungen an das Hartmetall gelangen. Es resultiert ein oxidativer Abbau des Hartmetalls unter der Hartstoffbeschichtung. Das Hartmetall wird abgebaut und die Bindung der Hartstoffschicht mit dem Hartmetall aufgelöst. Es kommt zu Abplatzungen der Hartstoffschicht.

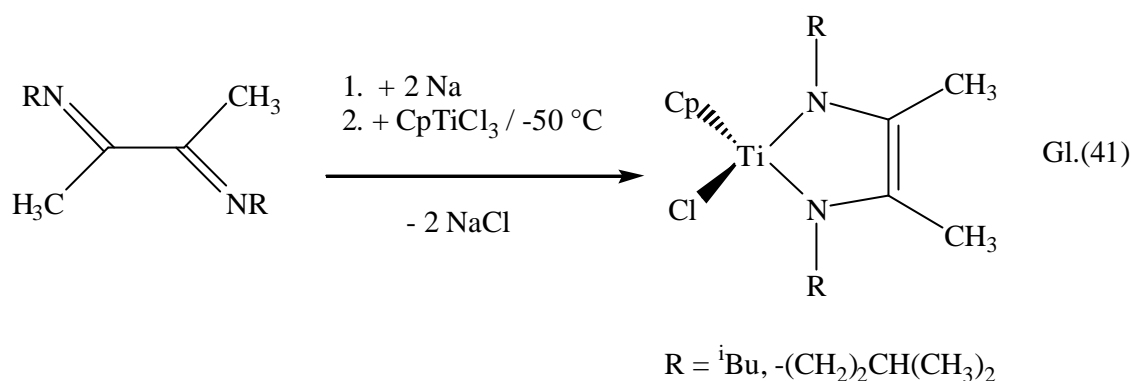
Als ebenfalls für die Abscheidung von Titan-nitridschichten ungeeignet haben sich die Tetra(dialkylamido)titan-Derivate gezeigt. Ohne Reaktandgas abgeschiedene Schichten weisen einen signifikanten Kohlenstoffgehalt auf, der den Einsatz dieses Precursors in der Mikroelektronikindustrie zur Erzeugung von Diffusionssperrschichten nicht zuläßt. Kohlenstofffreie Schichten werden bei Verwendung von Ammoniak als Reaktandgas erhalten.<sup>105</sup> Dies bedeutet jedoch einen höheren apparativen Aufbau und damit verbunden höhere Kosten des Verfahrens.

Der Einbau von Kohlenstoff in die Hartstoffschicht hat keinen signifikanten Nachteil für die tribologischen Eigenschaften der Hartstoffschicht zur Folge. Die Synthese der Tetra(dialkylamido)titan-Derivate aus den bei der anodischen Oxidation anfallenden Abfallprodukten gestaltet sich für eine technische Realisierung zu aufwendig.

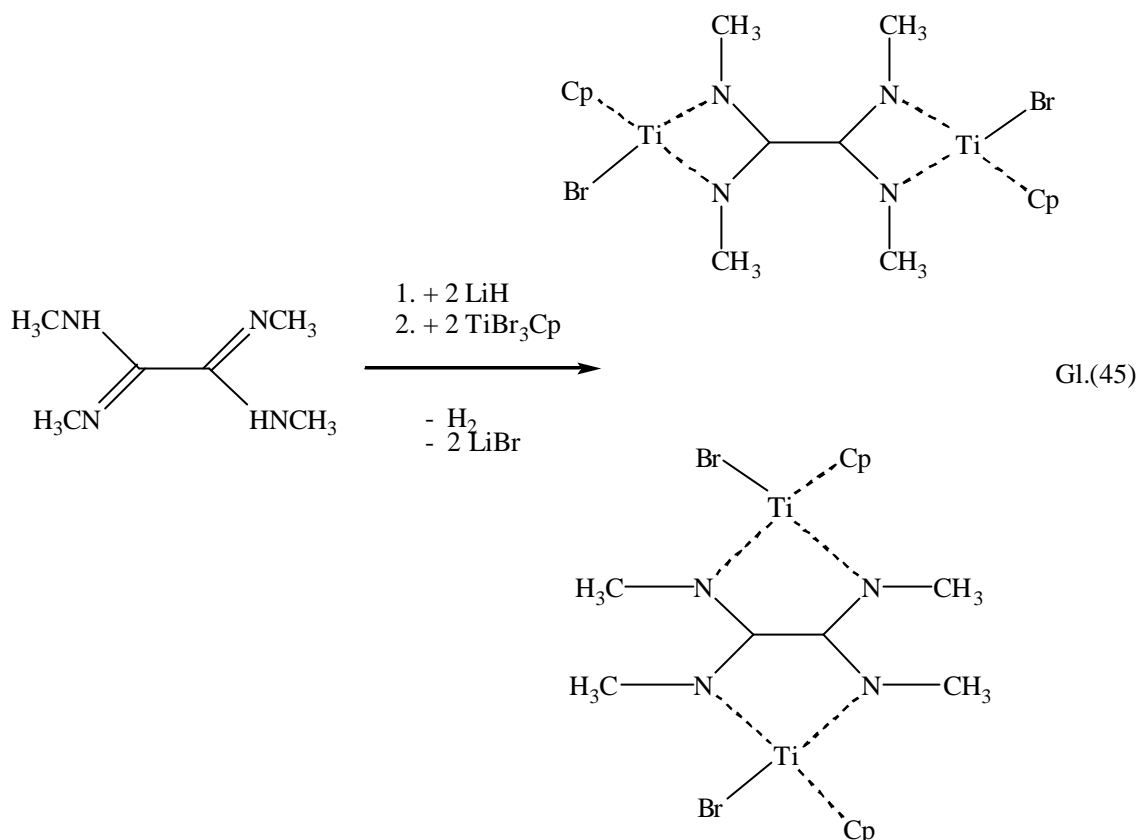
Neben den Tetra(dialkylamido)titan-Derivaten sind die chelatartigen Verbindungen der 1,4-Diaza-1,3-butadiene des Titan zur Abscheidung von Titan-nitridschichten nur bedingt geeignet. Sie weisen eine nicht ausreichend hohe Flüchtigkeit für den technischen Einsatz auf.<sup>106</sup> Um die Flüchtigkeit der Verbindungen zu erhöhen ist am Arbeitskreis von Th.Kruck die Stabilisierung

der 1,4-Diaza-1,3-butadiene durch Einführung eines Cyclopentadienyl-Liganden untersucht worden.<sup>107</sup> Durch den Cyclopentadienyl-Liganden wird die sterische und koordinative Abschirmung des Metallzentrums erhöht. Eine Erniedrigung der Sublimationstemperatur sollte die Folge sein.

Es gelang stabile, sublimierbare Halbsandwichkomplexe des Titans durch die reduktive Umsetzung der 1,4-Diaza-1,3-butadiene mit TriChloroCyclopentadienylTitan darzustellen:



Diese Arbeiten gaben Anlaß zu eigenen Untersuchungen für die Rückgewinnung des Titans aus den Ätzlösungen cyclopentadienylstabilisierte Oxamidinkomplexe des Titans zu verwenden. Die Oxamidine sind in der Lage an zwei Koordinationszentren mit Metallatomen zu koordinieren.<sup>108,109</sup>



Die Koordination unter Ausbildung eines Fünfrings ist die stabilere Variante, anstelle der Ausbildung eines Vierrings. Entsprechende Oxamidinkomplexe des Aluminiums sind von Fischer und Weidlein bereits in den 70er Jahren synthetisiert worden.<sup>108,109</sup>

Ein mögliche Co-Abscheidung der beiden Precursoren zur Erzeugung von Titanaluminiumnitridschichten ist aufgrund der zu erwartenden vergleichbaren Sublimationstemperaturen denkbar, aber nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Auch die mögliche Synthese eines gemischten Precursors, als Single-Source-Precursor zur Abscheidung von Titanaluminiumnitridschichten sollte in der vorliegenden Arbeit, aufgrund der sehr komplexen Synthese, nicht verfolgt werden.

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese eines cyclopentadienylstabilisierten Oxamidinkomplexes des Titans dienen die bei der anodischen Oxidation in Acetonitril anfallenden Titanetetrabromid-Acetonitril-Addukte. Diese sehr luftempfindliche Verbindung kann aus dem Ätzprozeß durch Reduzierung der Ätzlösungen unter inerten Bedingungen gewonnen werden.

### 6.3 Konzept des Kreislaufs zur Rückgewinnung von Titan

Als Ausgangssubstanz für einen möglichen Kreisprozeß zur Rückgewinnung des Titan aus dem Ätzprozeß dient das Titanetetrabromid-Acetonitril-Addukt. Um den sterisch sehr gut abschirmenden Cyclopentadienyl-Liganden in den Komplex einzuführen, wird das Titanerabromid mit  $(\eta^1\text{-cyclopentadienyl})\text{trimethylsilan}$  zum Tribromo $(\eta^1\text{-cyclopentadienyl})\text{titan(IV)}$  umgesetzt.<sup>110</sup>



Durch die Umsetzung des Tribromo $(\eta^1\text{-cyclopentadienyl})\text{titan(IV)}$  mit den Lithiumsalzen des Oxamidins<sup>108,109</sup>, die durch eine Metathesereaktion gewonnen werden, wird die Synthese des Precursors zur Abscheidung von Titannitridschichten angestrebt, wie in Gl.(45) abgebildet.

Der durch die Abfolge der beschriebenen Reaktionen entstehende Kreisprozeß zur Rückgewinnung von Titan aus den Rückständen der Ätzlösungen stellt sich, wie in Abb.42 abgebildet, dar:

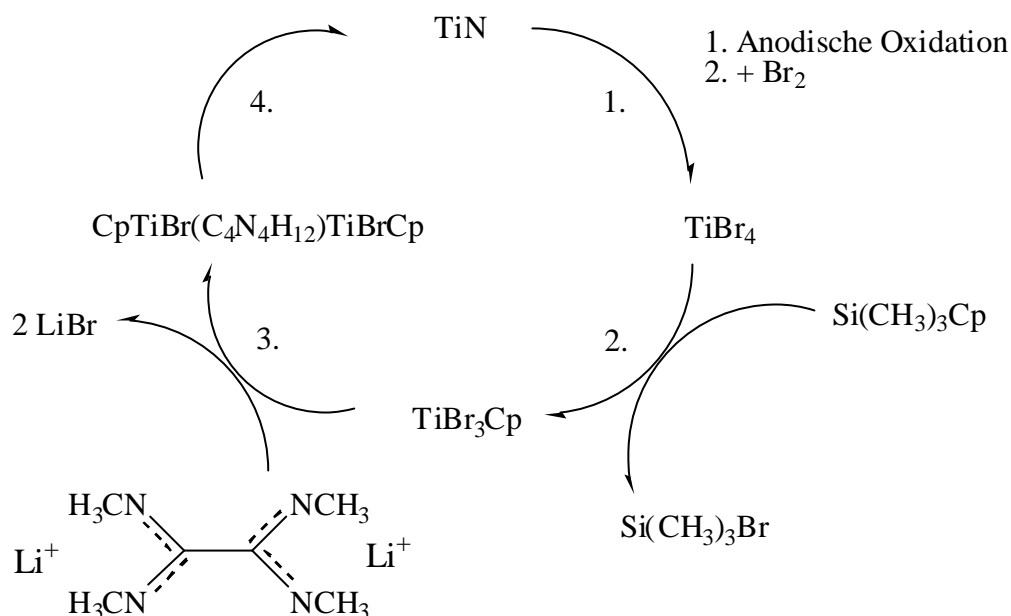


Abb.42: Konzept des angestrebten Kreisprozesses zur Rückgewinnung des Titans aus den Rückständen der anodischen Oxidation von Hartstoffschichten in Acetonitril.

In der vorliegenden Arbeit sollen nur die Realisierung der ersten drei Schritte des Kreisprozesses angestrebt werden. Die Evaluierung der CVD-Eignung des synthetisierten Precursors zur CVD-Abscheidung von Titanitridschichten ist nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

### 6.3.1 Tribromo( $\eta^5$ cyclopentadienyl)titan(IV)

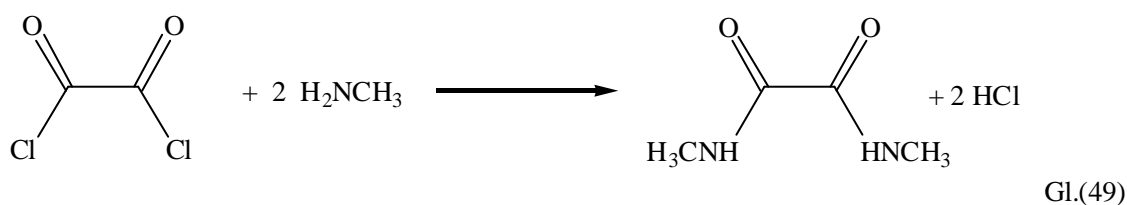
Die Synthese des im ersten Schritt des Kreisprozesses angestrebten Tribromo-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) gelingt durch die Umsetzung der bei der anodischen Oxidation von Titanitridoberflächen erzeugten Titantetrabromid-Acetonitril-Addukte mit Trimethyl( $\eta^1$ -cyclopentadienyl)silan nach einer Abwandlung der Reaktionsvorschrift von P.Royo et.al. <sup>110</sup> Letzteres wird durch die Reaktion von Trimethylchlorosilan mit dem Lithiumsalz des Diens als leicht gelbliches Öl erhalten. Es wird in Toluol gelöst und zu einer toluolischen Lösung von Titantetrabromid-Acetonitril-Addukten bei Raumtemperatur zugetropft.



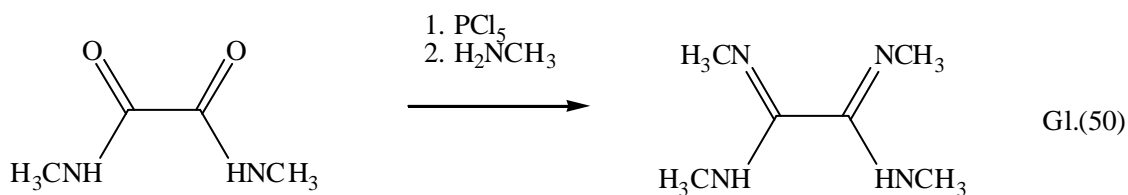
Das Tribromo( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) wird in einer Ausbeute von 95% in Form eines gelblich-orangen kristallinen Feststoffs, der sich bei einer Temperatur von  $105^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar sublimieren läßt, erhalten.

### 6.3.2 $\text{N,N',N'',N'''}\text{-Tetramethyloxamidin}$ .

Die Tetraalkyloxamidin-Derivate wird in einer zweistufigen Synthese auf dem naßchemischen Weg nach einer abgewandelten Vorschrift von R.Bauer synthetisiert. Im ersten Schritt wird Oxalsäurechlorid mit Methylamin zu Dimethyloxamid umgesetzt.

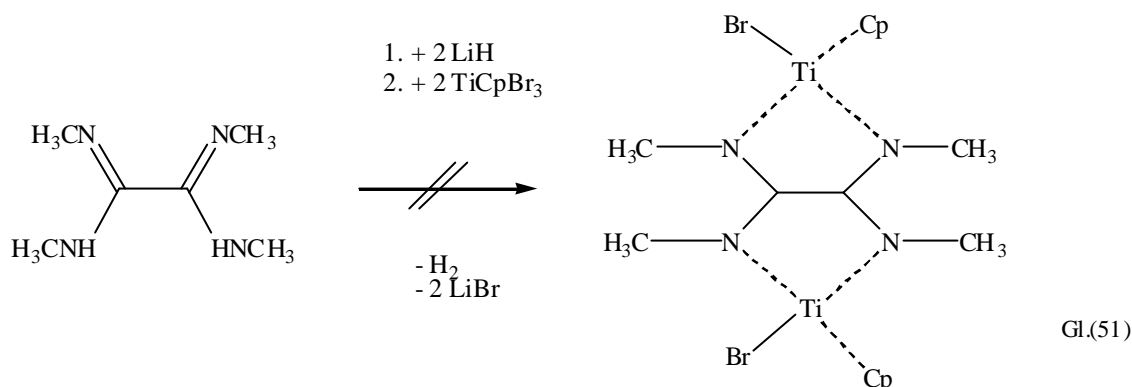


Das synthetisierte Methyloxamid wird in einem weiteren, sehr verlustreichen Syntheseschritt zuerst mit  $\text{PCl}_5$  und anschließend mit überschüssigen Methylamin zum  $\text{N,N',N'',N'''}\text{-Tetramethyloxamidin}$  umgesetzt.



## 6.4 Synthese des angestrebten Titanitridprecursors

Durch die Umsetzung des N,N',N'',N'''-Tetramethyloxamidin mit Lithiumhydrid wird das Oxamidin deprotoniert und in einer Metathesereaktion mit dem dem Tribromo( $\eta^5$  cyclopentadienyl)titan(IV) zu dem angestrebten Titanprecursor umgesetzt.



Die Umsetzung der Lithiumsalze der Oxamidine mit dem Tribromo( $\eta^5$  cyclopentadienyl)titan(IV) zu den angestrebten Titanprecursoren gelingt nicht. Die erwarteten Syntheseprodukte sind massenspektroskopisch nicht nachzuweisen. Statt der Umsetzung zu den Zielverbindungen kommt es zu einer Übertragung eines Cyclopentadienylliganden auf das Tribromocyclopentadienyltitan(IV) unter Bildung des Dibromodicyclopentadienyltitan(IV).



### 6.5 Fazit zur Rückgewinnung von Precursoren zur CVD-Abscheidung

Der angestrebte Kreislauf kann nur bis zu seinem zweiten Schritt erfolgreich durchgeführt werden. Die Bildung des Tribromocyclopentadienyltitan(IV) aus den Titan-tetrabromid-Acetonitril Addukten des Ätzprozesses gelingt mit einer sehr hohen Ausbeute. Für die Abscheidung von reinen Titan-nitridschichten ist dieser Precursor ungeeignet, da ein CVD-Abscheidung zur Dotierung mit Halogeniden führen wird.

Als Precursor für die Abscheidung von technischen Titan-nitridschichten ist er durchaus geeignet. Durch die hohen Kosten des Recyclingsverfahrens ist die technische Anwendung eher unwahrscheinlich.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Bemerkungen zur Gliederung

Alle Ätzprozesse, die keine Spannungsquelle für ihre Durchführung benötigen, sind in einem 250 ml Becherglas durchgeführt worden, das mit Hilfe einer Heizplatte und eines Temperaturfühlers temperiert werden kann. Die Wendeschneidplatten werden an einer Krokodilklemme hängend in die Ätzlösung eingetaucht.

In folgenden werden nur die einzelnen von dieser Vorgehensweise abweichenden Prozesse näher erläutert. Für die einzelnen Prozesse werden nur die Prozeßparameter aufgeführt, da die Meßergebnisse und REM-Aufnahmen im allgemeinen Text erläutert werden. Zusätzlich werden die beim Ätzen gemachten Beobachtungen aufgeführt.

### 7.2 Untersuchung der Oxidationswirkung von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf unbeschichtete Wendeschneidplatte.

Versuchsbedingungen:

Wendeschneidplatte:	unbeschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	>14
Ätzdauer:	30 min.

Beobachtungen:

Es kommt zu einer leichten Gasentwicklung, die metallische Oberfläche weist nach Beendigung des Versuchs keinen metallischen Glanz mehr auf, matte Oberfläche.

REM-Aufnahmen zeigen erhebliche Korrosion der Wendschneidplatten.

### 7.3 Untersuchung der Oxidationswirkung von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf TiN-beschichtete Wendschneidplatte

Versuchsbedingungen:

Wendschneidplatte:	TiN-beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	70°C
pH-Wert:	>14
Ätzdauer:	30 min.

Beobachtung:

Starke Gasentwicklung, metallische Oberfläche verliert den Glanz; matte schwarze Oberfläche. REM-Aufnahme der Oberflächen zeigt erhebliche Korrosion.

### 7.4 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ätzreaktion

Versuchsbedingungen:

Wendschneidplatte:	unbeschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	50°-80°
pH-Wert:	8-9
Ätzdauer:	4 Std.

Versuchsbedingungen:

Probenentnahme von 2 ml Ätzlösung alle 15 min. zur Bestimmung der Cobaltionenkonzentration

Beobachtungen:

Mit Steigender Temperatur verstärkte Gasentwicklung, bei 80°C Badtemperatur heftigste Gasentwicklung und Aufschäumen der Lösung, das Wasserstoffperoxid reagiert vollständig ab, Messung der Cobaltionenkonzentration durch Probenentnahme nicht mehr möglich.

#### 7.5 Oxidation von TiN mit Wasserstoffperoxid bei pH 8

Versuchsbedingungen:

Wendeschneidplatte:	TiN-beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8-9
Ätzdauer:	2Std.

Beobachtungen:

Geringe Gasentwicklung, matter Glanz der Oberfläche, vollständige Entschichtung

#### 7.6 Oxidation von TiAlN-Oberflächen in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen

Versuchsbedingungen:

Wendeschneidplatte:	(Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> )N-beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8-9
Ätzdauer:	90 min.

Versuchsbedingungen:

Beobachtungen:

Konstante Gasentwicklung, vollständige Entschichtung nach 90 min erreicht.

#### 7.7 Vergleichende Untersuchung zum oxidativen Abbau der Bindephase beim Ätzen von TiN- und TiAlN-Schichten.

Versuchsbedingungen:

Wendeschnaidplatte:	TiN/(Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> )N-beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	4 Std.

Probenentnahme von 2 ml Ätzlösung alle 15 min. zur Bestimmung der Cobaltionenkonzentration

Beobachtungen:

Stark angegriffene Oberflächen der Wendeschneidplatten nach Beendigung des Ätzprozesses.

#### 7.8 Ätzen von Titannitridoberflächen mit Hilfe von Oxalaten

Versuchsbedingungen:

Wendeschnaidplatte:	TiN-beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	4 Std.

Probenentnahme von 2 ml Ätzlösung alle 15 min. zur Bestimmung der Cobaltionenkonzentration

Beobachtungen: Entschichtung der Oberfläche mit Komplexbildner schneller.

#### 7.9 Ätzen von Titannitridoberflächen mit $\text{H}_2\text{O}_2$ und Citronaten als Komplexbildner

Versuchsbedingungen:

Wendeschneidplatte:	TiN -beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	3 Std.

Beobachtungen:

Matte Oberfläche nach Prozeßbeendigung; vollständige Entschichtung.

#### 7.10 Vergleichende AAS-Messung zum Ätzen mit Oxalaten und Citronaten als Komplexbildner

Versuchsbedingungen:

Wendeschneidplatte:	TiN -beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	4 Std.

Probenentnahme von 2 ml Ätzlösung alle 15 min. zur Bestimmung der Cobaltionenkonzentration

Für die Durchführung der Versuche zum Ätzen mit kathodischen Schutzpotential wird die Wendschneidplatte in der angefertigten Elektrolyseanordnung als Kathode geschaltet. Die

Anordnung ist über den Kühlmantel temperierbar. Alle folgenden Versuche entsprechen dieser Versuchsanordnung.

#### 7.11 Festlegen eines geeigneten Schutzpotentials

Versuchsbedingungen:

Wendeschnaidplatte:	TiN -beschichtet
Sorte:	K10/P25
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	4 Std.
Schutzpotential:	2-5 V

Probenentnahme von 2 ml Ätzlösung alle 15 min. zur Bestimmung der Cobaltionenkonzentration

Beobachtungen:

Wiederholte Messungen für verschiedene Schutzpotentiale zwischen 2 und 5 V,  
Entschichtung verläuft wesentlich langsamer; vollständig entschichtet nach 4 Std.;

#### 7.12 Ätzen von Titannitrid im wässrigen System mit kathodischen Schutzpotential

Versuchsbedingungen:

Wendeschnaidplatte:	TiN -beschichtet
Sorte:	P25
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	3,5 Std.

Schutzpotential: 2,5 V

Beobachtung: sehr gleichmäßige Entschichtung.

#### 7.13 Vergleichende Messung für das Ätzen von TiAlN mit und ohne Schutzpotential

Versuchsbedingungen:

Wendeschneidplatte:	TiAlN -beschichtet
Sorte:	P25
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	4 Std.
Schutzpotential:	2,5 V

#### 7.14 Ätzen von Titannitridbeschichtungen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Oxalaten als Komplexbildnern und kathodischen Schutzpotential

Versuchsbedingungen:

Wendeschneidplatte:	TiN -beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	2,5 Std.
Schutzpotential:	2,5 V

#### 7.15 Ätzen von Titanaluminiumnitridbeschichtungen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Oxalaten als Komplexbildnern und kathodischen Schutzpotential

Versuchsbedingungen:



Wendeschnidplatte:	TiAlN -beschichtet
Sorte:	P25
Badtemperatur:	60°C
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	2,5 Std.
Schutzpotential:	2,5 V
Beobachtungen:	
Vergleichende Messungen mit und ohne Schutzpotential	

Für die Durchführung der Versuche zum Ätzen mit anodischem Oxidationspotential wird die Wendeschnidplatte in der angefertigten Elektrolyseanordnung als Anode geschaltet. Die Anordnung ist über den Kühlmantel temperierbar. Alle folgenden Versuche entsprechen dieser Versuchsanordnung.

#### 7.16 Anodische Oxidation von TiN

Versuchsbedingungen:	
Wendeschnidplatte:	TiN -beschichtet
Sorte:	K10
Badtemperatur:	RT
pH-Wert:	8
Ätzdauer:	2,5 Std.

#### Beobachtungen:

Zum Oxidieren wird ein anodisches Oxidationspotential verwendet; es resultiert eine sehr gleichmäßige Entschichtung.

### 7.17 Vergleich zwischen der anodischen Oxidation im wässrigen und nicht wässrigen System

Versuchsbedingungen:

Wendeschnaidplatte: TiAlN -beschichtet

Sorte: P25

Badtemperatur: 60

Ätzdauer: 2 Std.

Beobachtungen: Sehr gleichmäßige Entschichtung der Wendeschneidplatte

### 7.18 Anodische Oxidation unbeschichteter Wendeschneidplatten in Acetonitril mit Brom als Komplexbildner

Versuchsbedingungen:

Wendeschnaidplatte: unbeschichtet

Sorte: K10

Badtemperatur: RT

pH-Wert: 8

Ätzdauer: 2,5 Std.

### 7.19 Darstellung des Cyclopentadienyltitantribromid

Natriumcyclopentadienid

Cyclopentadien wird in einem 500 ml Kolben, ausgestattet mit einer Vigreuxkolonne , einem Destillationsaufsatz und einigen Kupferspänen, auf 190°C erhitzt, ca. 50 ml werden in einem mit Eis gekühlten Kolben destilliert.

In einem 500 ml Kolben ausgestattet mit einem Tropftrichter und einem Druckausgleich, werden 10 g Natrium in 250 ml abs. Toluol geschmolzen, in dem man das Toluol mit den Natriumstücken zum Rückfluß erhitzt.

Nachdem das Natrium geschmolzen ist werden 50 ml Cyclopentadien mittels eines Tropftrichters langsam zugetropft. Die Lösung wird über Nacht zum Rückfluß erhitzt.

Die abgekühlte Lösung wird mit Hilfe einer Schlenkfritte filtriert und nacheinander mit kleinen Portionen abs. Toluol und abs. Pentan gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

#### Trimethylcyclopentadienylsilizium

Zu 0,125 mol Natriumcyclopentadienid gelöst in Toluol wird mittels eines Tropftrichters in einem 500 ml Kolben 0,125 mol frisch destilliertes Trimethylchlorosilan zugetropft. Die Lösung wird über Nacht zum Rückfluß erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### Cyclopentadienyltitantribromid

Die aus dem Ätzprozeß gewonnene Lösung von Titantribromid Acetonitril Addukten wird mit einer Trockeneis/ Isopropanol Mischung gekühlt. Über einen Tropftrichter wird die ebenfalls gekühlte Lösung des Trimethylcyclopentadienylchlorosilans zugetropft. Unmittelbar nach Zugabe des Silans scheidet sich ein orangegelber Feststoff ab. Wird bei weiterer Zugabe kein Cyclopentadienyltitantribromid mehr abgeschieden wird die Reaktion abgebrochen. Der Niederschlag wird mit Hilfe einer Schlenkfritte filtriert und nacheinander mit kleinen Portionen abs. Toluol und abs. Pentan gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 95%

T<sub>sub.</sub>: 130 °C (Ölpumpenvakuum)

#### 7.20 Darstellung von N,N',N'',N'''-Tetramethyloxamidin.

### Darstellung von Dimethyloxamid

In einem mit Trockeneis/ Isopropanol Mischung gekühlten 1l Rundkolben, ausgestattet mit Tropftrichter und Druckausgleich, wird zu einer Lösung von ca 1mol frisch kondensierten Methylamin in 200 ml THF eine gekühlte Lösung von 20 ml Oxalsäurechlorid in 100 ml THF in der Kälte langsam zugetropft. Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und das Ammoniumchlorid mit Wasser ausgewaschen. Der zurückbleibende Niederschlag wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 40,7 g (100%)

### Darstellung von N,N',N'',N'''-Tetramethyloxamidin

In einem 500 ml Rundkolben werden 4,8 g Oxamid gelöst in 75 ml Toluol langsam mit einer Lösung von 15 g  $\text{PCl}_5$  gelöst in 75ml Toluol vermischt. Einsetzen heftiger Gasentwicklung und Gelbfärbung der Reaktionslösung. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird die Lösung für 1,5 Std. weiter gerührt. Das Toluol wird im Ölpumpenvakuum abgezogen.

Der Kolben mit dem feuchten Feststoff wird mit Trockeneis/Isopropanol Mischung gekühlt und mit einem Überschuß an Methylamin versetzt. Nach Abklingen der Reaktion wird das Methylamin im Vakuum abgezogen und der Feststoff mit Triethylamin ausgerührt.

Der Feststoff kristallisiert über mehrere Tage im Eisschrank aus der Lösung aus. Nach Einengung des Filtrats kann nochmals auskristallisiert und ein Reaktionsumsatz von 100 % erreicht werden.



## 8 Zusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten hat der Einsatz von Hartstoffbeschichtungen in der Industrie zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von Werkzeugen enorm zugenommen. Hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten, reduzierter Verbrauchsmiteinsatz sowie Wartungsarmut stellen gestiegene Anforderungen an die verwendeten Werkzeuge.

Zur Vermeidung von abrasiven Verschleiß, unerwünschten Verkleben sowie chemischen Angriff hat sich die Beschichtung mit Hartstoffen etabliert. Die Carbide und Nitride der Nebengruppenelemente, insbesondere des Titans, die als extrem harte, besonders widerstandsfähige und gut gleitende Materialien bekannt sind, sind für den Einsatz als Werkstoffmaterial für beanspruchte Maschinenteile, wie die Schneidkanten von Bohrern oder Fräser prädestiniert.

Die Hartstoffe werden durch verschiedene Dünnschichttechnologien auf die aus Hartmetallen bestehenden Werkzeuge abgeschieden, dadurch werden die Eigenschaften der Hartstoffe auf diese Werkzeuge transferiert. Es gelingt die tribologischen Eigenschaften dieser innovativen Werkzeuge um ein Vielfaches gegenüber den konventionellen zu steigern.

Ein Ziel, das mit der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, war die Entwicklung eines Verfahrens, das die Entfernung der titanhaltigen Hartstoffschichten Titannitrid und Titanaluminiumnitrid von den kostenintensiv produzierten Hartmetallen ermöglicht. Die Hartmetalle sollen sich in ihrer Konsistenz nicht verändern, um ein Recycling von verbrauchten Werkzeugen durch Wiederbeschichtung mit titanhaltigen Hartstoffschichten zu ermöglichen.

Als Modelle für die mit Titannitrid und Titanaluminiumnitrid beschichteten Werkzeuge dienen Wendeschneidplatten aus Hartmetall, die mit den entsprechenden Hartstoffen beschichtet sind. Es werden Wendeschneidplatten der Zerspanungsklasse K10 und P25 verwendet. Sie

repräsentieren durch ihre Zusammensetzung der Hartmetallphase einen Großteil der in der Industrie verwendeten Hartmetalle.

Den Hauptbestandteil der Hartmetalle bilden Carbide des Wolframs und Titans, die in einer Matrix bestehend aus Cobalt und Nickel, eingebettet sind. Die Zusammensetzung der Bindemetallphase bestimmt entscheidend die tribologischen Eigenschaften der Wendeschneidplatten. Die Vermeidung des oxidativen Abbaus der Bindemetallphase ist ein Schwerpunkt der entwickelten Ätzverfahren.

Die Qualität des Hartstoffschichtenabbaus durch die verschiedenen angewendeten Ätzverfahren wird anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der einzelnen Wendeschneidplattenoberflächen beurteilt. Ein besonderes Beurteilungskriterium stellt die Beschaffenheit der Hartmetalloberfläche in Bezug auf Unverzehrtheit der Bindemetallphase, die sich aus den Metallen Cobalt und Nickel zusammensetzt, dar.

Als idealisierte Beurteilungsstandards werden Aufnahmen von Wendeschneidplattenoberflächen vor der Beschichtung verwendet.

Zur Beurteilung der Unverzehrtheit der Bindemetallphase werden die Cobaltionenkonzentrationen in den einzelnen Ätzlösungen bestimmt. Die Cobaltionenkonzentration dient als Indikator, da das Cobalt bedingt durch sein niedriges Redoxpotential leicht oxidiert und aus der Bindemetallmatrix ausgelöst wird.

Eine Erweiterung der Zielsetzung stellt die Beschränkung auf die Verwendung von möglichst umweltverträglichen Chemikalien zur Schonung der Abwassersysteme dar. Zur Erreichung der Zielsetzung wurden drei Verfahren entwickelt, die auf unterschiedlichen Methoden basieren.

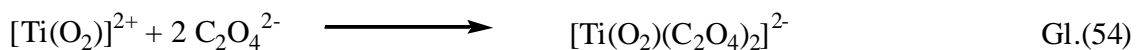
Als Grundprinzip liegt allen drei Verfahren die Oxidation der titanhaltigen Hartstoffschichten zu Grunde:



Bei dieser oxidativen Zersetzungsreaktion werden die Nitridionen zu elementaren Stickstoff oxidiert. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich in der Methode der Oxidation und Korrosion der titanhaltigen Hartstoffschichten Titannitrid (TiN) und Titanaluminiumnitrid ( $\text{Ti}_1\text{-}_x\text{Al}_x\text{N}$ ).

Das erste entwickelte Verfahren basiert auf der naßchemischen Oxidation der titanhaltigen Hartstoffschichten mit Hilfe von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), das als einzige naßchemische Substanz das zur Oxidation benötigte Oxidationspotential von 1,3V aufbringt. Dieses Oxidationspotential wird benötigt, um das bei der Oxidation der titanhaltigen Hartstoffe entstehende Oberflächenpotential zu durchdringen. Dieses Oberflächenpotential wird durch eine monoatomare Schicht von Nitridionen auf der Oberfläche der Hartstoffbeschichtungen erzeugt.

Die Korrosion der Hartstoffschichten wird durch die Verwendung von Komplexbildner, wie Oxalsäure oder Citronensäure, beschleunigt. Durch die Verwendung von Komplexbildnern wird die Ausbildung einer passivierenden Schutzschicht auf der Oberfläche der zu entschichtenden Werkstücke verhindert. Das oxidierte Titan wird in Form von Titanperoxokomplexen von der Oberfläche entfernt.



Dadurch wird die Selektivität des Prozesses erhöht, da die oxidative Entschichtung schneller abgebrochen werden kann. Dies schon die unter der Hartstoffschicht befindlichen Hartmetalle vor weiterem Abbau.



In Erweiterung des Verfahrens wird dieser abrasive Abbau durch die Anwendung eines kathodischen Schutzpotentials gehemmt. Es gelingt durch die Anwendung eines Potential von 2,5V den abrasiven Abbau der Bindemetallphase der Hartmetalle zu unterbinden.

Das entwickelte Verfahren ist für eine technische Anwendung nur bedingt geeignet, da das  $H_2O_2$  im Laufe des Prozesses rückstandslos aufgebraucht wird. Dies hat eine abnehmende Ätzrate mit fortschreitendem abrasiven Abbau der Hartstoffschichten zur Folge. Nach Verbrauch des Wasserstoffperoxids kommt die Reaktion zum Stillstand. Zudem wird die Prozeßführung durch den autokatalytischen Zerfall des Wasserstoffperoxids erschwert. Die Zerfallsreaktion ist nur sehr schwer steuerbar. Daher kommt es zu einer erheblichen Korrosion der Bindemetallphase der verwendeten Hartmetalle.

Die Prozessführung wird signifikant verbessert durch die Verwendung einer Spannungsquelle zur Oxidation der titanhaltigen Hartstoffschichten. In dem zweiten entwickelten Verfahren wird die Hartstoffoberfläche als Anode an eine Spannungsquelle angeschlossen und oxidiert. In Analogie zum ersten Verfahren gelingt es durch Verwendung von Oxalsäure als Komplexbildner die Ätzrate zu erhöhen und eine gleichmäßige Entschichtung der Hartmetalle zu gewährleisten. Um ein homogenes Spannungsfeld um die Hartstoffoberfläche zu erzeugen, wurde eine Apparatur entwickelt, die eine konträre Anordnung der Pole der Spannungsquelle ermöglicht. Die Elektrodenanordnung wird mit einem Kühlmantel umgeben um die für die Oxidation mit Wasserstoffperoxid, als optimal ermittelte Badtemperatur von 60°C einzuhalten.

Das zweite entwickelte Verfahren, basierend auf der anodischen Oxidation der Hartstoffschichten mit einer Spannungsquelle, ist für die technische Anwendung besser geeignet, da es einen gleichmäßigen Abbau der Hartstoffschichten ermöglicht. Die Prozeßführung ist durch die Verwendung der Spannungsquelle erleichtert und ermöglicht einen kontrollierbaren Abbruch des Prozesses. Dadurch wird die Selektivität auf titanhaltige Hartstoffschichten des Prozesses erhöht.

Die Steigerung der Ätzrate durch Erhöhung der Zersetzungsspannung gelingt nicht, da die Elektrolyse des Wassers limitierend auf den Ätzborgang wirkt. Eine Steigerung der Zersetzungsspannung führt zu einer Erhöhung der Elektrolyserate des Wassers, nicht zu einer höheren Ätzrate der Hartstoffbeschichtungen.

In einem dritten Verfahren wurde der oxidative Abbau der Hartstoffschichten Titanitrid und Titanaluminiumnitrid in einem nicht wässrigen System durchgeführt. Als Lösemittel wurde Acetonitril verwendet, dem Tetraethylammoniumbromid als Leitsalz zugesetzt wird. Es gelingt die Ätzrate durch Steigerung der Zersetzungsspannung um ein Vielfaches zu erhöhen. Die Entschichtung der Hartstoffschichten ist durch die Verwendung einer Spannungsquelle sehr gleichmäßig. Die Selektivität des Prozesses auf titanhaltige Hartstoffschichten wird in Analogie zu den vorher entwickelten Verfahren durch die Verwendung von Komplexbildner erreicht. Als potentieller Komplexbildner wird elementares Brom verwendet. Brom setzt bei seiner Elektrolyse Bromidionen frei, die selektiv mit den beim oxidativen Abbau der Hartstoffschichten freigesetzten Titankationen zu Titan-tetrabromid-Acetonitril-Addukten abreagieren. Dabei wird ausgenutzt, dass unter den herrschenden Versuchsbedingungen die Bindemetalle des Hartmetalls keine stabile Verbindungen mit dem Bromid eingehen.

Dies Verfahren zeigt in Bezug auf Selektivität und Ätzrate die besten Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen. Trotzdem kann ein geringer oxidativer Abbau der Bindemetallphase nicht verhindert werden.

Die Verwendung des giftigen Acetonitrils als Lösemittel entspricht nicht vollständig der Aufgabenstellung zur umweltschonenden Entschichtung von mit titanhaltigen Hartstoffen beschichteten Hartmetallen, aber durch das Recycling des Lösemittels ist ein minimaler Einsatz an Acetonitril gegeben.

Als Erweiterung der Aufgabenstellung wird neben der Entwicklung eines Verfahrens zur Entschichtung, ein Verfahren zur Rückgewinnung des Titans in Form eines Precursors für die Abscheidung von Titanitrid verfolgt. Dabei wird dem Prinzip des Molecular Engineering folgend die Synthese von stickstoffkoordinierten Titankomplexen angestrebt. Es sollte ein

Kreislaufprozeß ermöglicht werden, der die Rückgewinnung des Titans als Precursor für die Herstellung von titanhaltigen Hartstoffschichten ermöglicht.

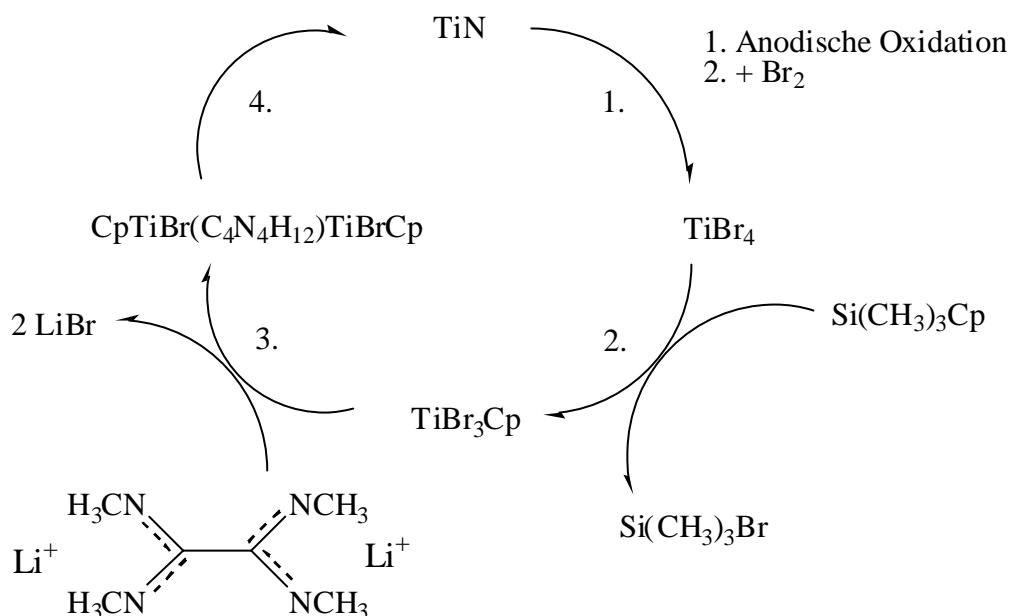


Abb.44: Konzept des angestrebten Kreisprozesses zur Rückgewinnung des Titans aus den Rückständen der anodischen Oxidation von Hartstoffschichten in Acetonitril.

In Analogie zu den beim oxidativen Abbau verwendeten Komplexbildnern wurde die Klasse der Oxamidine zur Komplexbildung ausgesucht. Dabei sollten die beim anodischen Ätzen in Acetonitril anfallenden Titan-tetrabromid-Acetonitril-Addukte als Ausgangssubstanz dienen. Um eine Polymerisation, wie bei den Oxalaten, zu verhindern, wird das Titan durch einen Cyclopentadienylliganden stabilisiert. Dies gelingt durch Umsetzung der Titanbromid-Addukte mit Trimethylcyclopentadienylsilan.



Die Synthese des Oxamidinsalzes gelingt durch die Umsetzung von Alkylaminen mit Oxalsäurechlorid zu Oxaminen, die anschließend durch Phosphorpentachlorid zu den

entsprechenden Alkylchlorimiden umgesetzt werden, bevor durch nochmalige Umsetzung mit den Alkylaminen die Oxamidine resultieren.

Die Synthese der angestrebten Komplexe, als möglicher Precursor für die Abscheidung von Titannitridschichten, gelingt nicht. Die Bildung der Zielverbindung ist massenspektroskopisch nicht nachzuweisen.

Zusammenfassend läßt sich festzustellen, daß die in dieser Arbeit entwickelten Verfahren für den oxidativen Abbau von titanhaltigen Hartstoffschichten von Hartmetallen ein geschlossenes Gesamtkonzept darstellen und eine breite Variation in der Qualität der Entschichtung, je nach Aufgabenstellung ermöglichen.

Der angestrebte Kreisprozeß zur Rückgewinnung von Titan in Form von Precursoren zur CVD-Abscheidung von Titannitrid, der als Erweiterung der Zielsetzung verfolgt wurde, kann nicht in seiner angestrebten Form geschlossen werden. Das im Kreisprozeß mit einer Ausbeute von 95% synthetisierte Tribromo( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) stellt eine Alternative für die Abscheidung von Titannitridschichten in der technischen Anwendung dar.

## 9 Literaturverzeichnis

1. **H.Sibum, V.Güther, O. Roidl, H.U. Wolf**, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **A27** (1996) 95.
2. **J. Gurvinder**, Selective Etching of Refractory Metal Nitrides, United states Patent, US 5.419.805 (1995).
3. **H.O. Pierson**, Matr. Manuf. Proceses, **8(4-5)** (1993) 519.
4. **W.D. Münz**, J.Vac.Sci.Technol.A, **13(4)** (1995) 2030.
5. **O. Kayser**, Galvanotechnik, **88(5)** (1997) 1618.
6. **K.H. Kim, S.H. Lee**, J.Mater.Sci.Lett. **14** (1995) 1531.
7. **K.H. Kim, S.H. Lee**, Thin Solid Films, **283** (1996) 165.
8. **W. Schintlmeister, W. Wallgram, J. Kranz, K. Gigi**, Z. Metallkde. **75 (11)** (1984) 874.
9. **L.A.S. Ries, D.S. Azambuja, I.J.R. Baumvol**, Surf. Coat. Technol., **89** (1997) 114.
10. **H.Dong, Y.Sun, T.Bell**, Proc.Int.Conf.Surf.Saci.Eng., (1995) 107.
11. **I.J.Smith, D.Gillibrand, J.S. Brooks, W. Münz, S. Harvey**, Surf. Coat. Technol. **90** (1997) 164.
12. **M. Mack**, Oberflächentechnik, Verlag Moderne Industrie, (1990).
13. **C. Jarms, H.R. Stock, P. Mayr**, Surf. Coat. Technol., **108-109** (1998) 206.
14. **P. Ettmayer, W. Lengauer**, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **A17** (1996) 341.
15. **H.Tulhoff**, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **A5** (1996) 61.
16. **L.Maisel, E. Glang** (eds.) Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, (1970).
17. **R.J. Hill**, Physical Vapour Deposition, Timescale, Berkley, (1976).
18. **B. Chapman**, Glow Discharge Processing, John Wiley & Sons, New York, (1980).
19. **K.K. Schuegraf** (ed.), Handbook of Thin Film Deposition Proceses and techniques, Noyes, New York, (1988).
20. **J. Vossen, W.Kern** (eds.) Thin Film Processes II, Academic, Orlando, (1991).

21. **S.M. Sze**, VLSI Technolgy, 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill, New York, (1988).
22. **S.P. Murarka, M.C. Peckerar**, Electronic Materials, Science and Technology, Academic, Orlando, (1989).
23. **D.W. Hess, K.F. Jensen**, Microelectronics Processing, American Chemical Society, New York, (1989).
24. **M.L. Hitchman, K.F. Jensen**, Chemical Vapour Deposition, Academic, New York, (1993).
25. **T. Kudas, M. Hampden-Smith** (eds.), The Chemistry of Metal CVD, VCH, Weinheim, (1994).
26. **C. Oehr, H. Suhr**, Appl. Phys. A, **45** (1988) 151-154.
27. **E.. Eisenbraun** in Advanced Metallization for ULSI Applications, Material Research Society, (1992) 375-81.
28. **H. Li, E.T. Eisenbraun, A.E. Kaloyeros**, Vac.Sci.Technol. B, **10(4)** (1992) 1337-40.
29. **J. Pelletier, R. Pantel, J.C. Oberlin**, J. Appl. Phys., **70(7)** (1991) 3862-68.
30. **C.-S. Thöne**, Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten auf Werkzeugoberflächen, Patent, DE4110595 C1, (1992).
31. **J.H. Knapp, G.F. Carney**, Titanium nitride removal method, Patent, EU 0388749B1, (1995).
32. Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten, Patent, DE 4339502 A1, (1991).
33. **D.H. Bollmann**, Anal. Chem. **44(4)** (1972) 887.
34. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, (1985) 759.
35. **J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R.Nyholm** (eds.), Comprehensive Inorganic chemistry, Vol.2, Pergamon, Oxford, (1973) 233.
36. **L.E. Toth**, Transition Metal carbides and Nitrides, Academic, New York, (1971) 141.
37. Abb. entnommen **M.Mack**, Oberflächentechnik, Verlag Moderne Industrie, (1990).

38. **H. Eschauer, E. Kny**, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **A12** (1996) 603.
39. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 99.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, (1985) 1061.
40. **Anthony R. West**, Grundlagen der Festkörperchemie, VCH, Weinheim, (1992).
41. **S.Anderbouhr, S. Gilles, E. Blacquet, C. Bernard**, Chem. Vac. Deposition, **5(3)** (1999) 109.
42. **S.H. Lee, J.J. Lee**, J.VAC.Sci.Technol. A, **13(4)** (1995) 2030.
43. **F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gravier, A. Garnier**, Surf.Coat.Technol. , **86-87** (1996) 432.
44. **L. Fouilland, L. Imhoff, A. Bouteville, S. Benayoun**, Surf.Coat.Technol., **100-101** (1998) 146.
45. **H.A. Jehn, S. Hofmann, V.E. Rückborn, W.D. Wolf**, J.Vac.Sci.Technol. A, **12(4)** (1994) 1602.
46. **P.W. Atkins**, Physikalische Chemie, VCH, Weinheim, 1990.
47. **W. Schmickler, J.W. Schultze**, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **96(6)** (1992) 760.
48. **J.W. Schultze, N.Heide**, Proc.Electrochem.Soc., **93(20)** (1993) 145.
49. **R.F. Voitovich, E.I. Golovko**, Russ.J.Phys.Chem., **54(6)** (1980) 817.
50. **A. Joshi, H.S. Hu**, Surf. Coat. Technol., **76-77** (1995) 49.
51. **D. McIntyre, J.E. Greene, G. Håkansson, J.E. Sundgren, W.D. Wolf**, J.Appl. Phys., **67(3)** (1990) 1542.
52. **F. Adibi, I. Petrov, L. Hultmann, U. Wahlström, T. Shimizu, D. McIntyre, J.** Appl. Chem., **69(9)** (1991) 6437.
53. **O. Knotek, T. Leyendecker**, J. Solid State Chem., **70** (1987) 318.
54. **S.H. Lee, H.Y. Ryoo, J.J. Lee**, J. Vac. Sci. Technol. A, **12(4)** (1994) 1602.
55. **S.H. Lee, B.J. Kim, H.H. Kim, J.J. Lee**, J. Appl. Phys., **80(3)** (1996) 1469.
56. **E.O. Travis, W.M. Paulson, F.Pintchovski**, Technical Digest, IED Meeting 1990, (1990) 47.
57. **C.Y. Lee**, Chem. Vap. Deposition, **5(5)** (1999) 69.

58. **N. Yokoyama, K.Hinode, Y. Homma**, J. Electrochem. Soc., **136(3)** (1989) 882.
59. **M.L. Polignano, N. Circeli**, J.Appl.Phys., **68(4)** (1990) 1869.
60. **R. Fix, R.G. Gordon, D.M. Hoffmann**, Chem.Mater., **3** (1991) 1138.
61. **D. Heim, R. Hochreiter**, Surf.Coat.Technol., **98** (1998) 1553.
62. **D. Heim, R. Hochreiter**, Sci.Tech.Appl., **279** (1996) 243.
63. **S. Gilles, N. Bourhila, S. Ikeda**, Surf. Coat. Technol., **94-95** (1997) 285.
64. **Ch. Täschner, J. Klosowski, A.Leonhardt**, Surf.Coat.Technol., **98** (1998) 925.
65. **F. Benesovsky, W. Schedler**, Ullman's Encyclopedia der Industr. Chem., **12** (1995) 515.
66. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 1104.
67. Tabelle teilweise entnommen aus **F. Benesovsky, W. Schedler**, Ullman's Encyclopedia der Industr. Chemie, **12** (1995) 515.
68. **J. Elze, G. Oelsner**, Metalloberfläche, **12(5)** (1958) 1203.
69. **R.G. Gordon**, Patent, WO 91/13191, (1991).
70. Entnommen aus: **A.K. Gorbachev**, Zashita Metallov, **19(2)** (1983) 253.
71. **E.J. Kelly**, J.Electrochem. Soc., **123(2)** (1976) 163.
72. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 467.
73. **J. Musil, J. Dolezal, J.Vorlicek**, J.Electroanal. Chem., **24** (1970) 447.
74. **D.J. Eve, G.W.A. Fowles**, J.Chem.Soc. (A), (1966) 1183.
75. **D.P. Kharkar, C.C. Patel**, Proc. Ind.Acad.Sci., **44A** (1956) 287.
76. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 1064.
77. **Handbook of Chemistry and Physics**, The Chemical Rubber Co. (1969).
78. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 877.
79. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 1149.



80. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 1155.
81. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 1105.
82. **E.A. Parry, I.B. Golden**, Industr.Eng.Chem., **45(5)** (1953) 1067.
83. **G.V.Jere, C.C.Patel**, J.Inorg.Nucl.Chem., **20** (1961) 343.
84. **F.Brisse, M. Haddad**, Inorg.Chem.Acta, **24** (1977) 173.
85. **G.V. Jere, C.C. Patel**, Nature, **194(4827)** (1962) 470.
86. **A.Bortun, E.Jaimez, R. Llavona**, Mater.Res.Bull., **30(4)** (1995) 413.
87. **Y. Tanaka, T. Gür**, Thin Solid Films, **228** (1993) 238.
88. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 1065.
89. **P.P. Bhatnagar, T. Banerjee**, J.Sci.Industr.Res., **15B** (1956) 715.
90. **V.Valvoda**, J. Alloys and Compounds, **219** (1995) 83.
91. **J.S. Collington, H. Kheyrandish, L.N. Lesnevsky**, Surf.Coat. Technol., **70** (1994) 9.
92. **H. Ichimura, A. Kawana**, Trans.Mater.Res.Soc.Jpn., **14A** (1994) 203.
93. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 1065.
94. **J. Michalski, E. Lunarska**, T. Wierzchon, Surf. Coat. Technol., **72** (1995) 189.
95. **B. Navinšek, P. Panjan**, Surf.Coat.Technol., **74-75** (1995) 155.
96. für die Durchführung der Kristallstrukturaufnahmen danke ich Herrn Dr. M. Wickleder.
97. **C.H. Hamann, W. Vielstich**, Elektrochemie, VCH, Weinheim, (1998) 93.
98. **C.H. Hamann, W. Vielstich**, Elektrochemie, VCH, Weinheim, (1998) 94.
99. **Nils Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin , (1985) 1155.
100. **R.A. Fischer**, Chemie in unserer Zeit, **29** (1995) 141.
101. **R.A. Haefer**, Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Springer Verlag, Berlin (1987).

- 102. **E. Unger**, Chemie in unserer Zeit, **3** (1991) 148.
- 103. **H. Treichel, O. Spindler, Th. Kruck**, J. Phys., **C5(5)** (1989) 747.
- 104. **Th. Kruck**, Dünnschichttechnologien 90, VDI, Düsseldorf, (1990) 196.
- 105. **R.M. Fix, R.G. Gordon, D.M. Hoffmann**, J.Am.Chem.Soc., **112** (1990) 7833.
- 106. **W. Kulisch, C. Rau, H. Tom Dieck**, Dünnschichttechnologien 92, VDI, Düsseldorf, (1992) 3.
- 107. **Th.P. Niesen**, Dissertation Universität zu Köln, (1994).
- 108. **H.U. Schwering, J. Weidlein, P. Fischer**, J.Organomet.Chem., **84** (1975) 17.
- 109. **F. Gerstner, W. Schwarz, H.D. Hansen, J. Weidlein**, J. Organomet.Chem., **175** (1979) 33.
- 110. **A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse**, J.Chem.Soc. Dalton, (1979) 1156.

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen und mich bei allen Kolleginnen und Kollegen für die gute Zusammenarbeit, die hilfreichen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Desweiteren gilt mein Dank den Herrn B.Yildiz und D.Isik für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Chem. A. Timm und Herrn Dipl.-Chem. M.Regnery, die mich in vielen Belangen bei der Erstellung dieser Arbeit sowohl tatkräftig als auch durch ihre stete Diskussionsbereitschaft unterstützt haben.

## 10 Kurzzusammenfassung

Die Bedeutung von titanhaltigen Beschichtungen in der Werkzeugindustrie hat in den vergangenen Jahrzehnten immens zugenommen. Durch die Beschichtung mit titanhaltigen Hartstoffen konnten die tribologischen Eigenschaften erheblich verbessert werden.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens zum Ätzen von titanhaltigen Hartstoffschichten von Werkzeugen, die aus kostenintensiv produzierten Hartmetallen gefertigt werden. Als Zielsetzung wurde die selektive Entfernung der titanhaltigen Hartstoffschicht verfolgt, ohne die Konsistenz des beschichteten Hartmetalls zu verändern.

Zudem war der Schwerpunkt der Arbeit auf der Entwicklung eines Verfahrens, das ein Recycling der verwendeten Materialien erlaubt und umweltschonend ist.

Zur Erreichung der Zielsetzungen werden verschiedene Verfahren entwickelt, die aus unterschiedlichen Methoden basieren:

- wässrige naßchemische Methoden

Zum Ätzen der Hartstoffschichten wurden wässrige Lösungen von Wasserstoffperoxid verwendet. Zusätzlich wurden Komplexbildner eingesetzt, um die entstehenden Ionen in Form von Komplexen zu binden. Als Komplexbildner wurden Oxalsäure und Zitronensäure eingesetzt.

- kombinierte naßchemische und elektrische Methoden

Zum Ätzen der Hartstoffschichten wurden wässrige Wasserstoffperoxidlösungen eingesetzt. Zusätzlich wurde, um das Hartmetall vor Korrosion durch das  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu schützen, ein kathodisches Schutzpotential verwendet. Zur Komplexierung von entstehenden Ionen wurden Oxalsäure und Zitronensäure eingesetzt.

- anodische wässrige Oxidation

Die titanhaltigen Hartstoffschichten werden anodisch in einer Elektrolyseanordnung oxidiert und die entstehenden Kationen mit Hilfe der Komplexbildner Oxalsäure und Zitronensäure abgefangen. Die anodische Oxidation wird in einem wässrigen System betrieben.

- anodische Oxidation in Acetonitril

Die Hartstoffschichten werden mittels anodischer Oxidation geätzt. Dabei wird die Elektrolyse in einem System bestehend aus Brom als Komplexbildner,  $\text{NEt}_4\text{Br}$  als Leitsalz und Acetonitril als nicht wässriges Lösemittel durchgeführt.

Die einzelnen Ätzmethoden wurden auf Beschichtungen aus Titannitrid und Titanaluminiumnitrid angewandt. Die verwendeten Wendeschneidplatten bestanden aus den Hartmetallsorten K10 und P25, um das gesamte Spektrum der verschiedenen Hartmetallzusammensetzungen abzudecken. Die Ergebnisse der durchgeführten Ätzmethoden wurden anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Oberflächen kontrolliert und nach dem vorher festgelegten Standard beurteilt. Es gelang die Prozessbedingungen für ein selektives Ätzen von Titannitrid- und Titanaluminiumnitridbeschichtungen festzulegen. Die bei den aufgeführten Ätzmethoden entstandenen Komplexe sind durch IR-Spektroskopie und teilweise Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden.

Ein weiterer Teil der Arbeit beinhaltet den Versuch des Aufbaus eines Kreisprozesses durch die Synthese von möglichen Precursoren für die CVD-Abscheidung von Titannitridschichten aus den Ätzlösungen, die bei der anodischen Oxidation anfallen. Durch Reaktion der Ätzlösungen mit  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}$  gelingt die Synthese von  $\text{TiBr}_3\text{Cp}$ , das bedingt für die CVD-Abscheidung von Titannitridschichten geeignet ist.

Der Syntheseversuch eines Precursors für die CVD-Abscheidung von Titannitridschichten unter Verwendung von Oxamidinen und den Ätzlösungen der anodischen Oxidation in einem weiteren Teil der Arbeit gelingt nicht.

## 11 Abstract:

Wear shortens the life time of machine parts and tools. Since more and more production processes are being automated and interlinked a machine outage caused by wear of individual parts is a steadily rising cost factor. Therefore, wear protection is becoming increasingly important from an economic point of view. In this respect, coatings consisting of thin layers of mechanically resistant material (hard coatings) have proved very successful in the past few years.

For a long time it was known that materials used for this purpose, e.g. nitrides and carbides, are very hard, exhibit good sliding behavior and extremely resistant to wear.

One aim of this thesis was the entirely stripping of these hard coatings from the machine parts and tools using different methods.

The developed methods base generally on the oxidation of the hard coatings, as TiN and  $Ti_{1-x}Al_N$ . The first applied method is the etching of the hard coating using  $H_2O_2$  to oxidize the nitride in an aqueous medium. This etching process is supported by oxalic acid and citric acid as compounds that complex the oxidized metallic cations.

The second applied method is a combination of the first developed etching process, using aqueous solution of  $H_2O_2$  to etch the hard coating, and the use of a cathodic potential as wear protection. The etching is supported by oxal acid and citric acid as complexing compounds.

The next applied method uses an anodic potential to etch the hard coatings in an aqueous medium. The etching process is supported by oxal acid and citric acid as complexing compounds for the oxidized metallic cations.

The last developed etching method is the anodic oxidation of the hard coating in a non-aqueous medium, acetonitrile. For this method bromine is used as complexing compound. Another aim of this thesis is the recycling of the stripped materials for the development of a precursor for the Chemical Vapor Deposition of TiN. The development of a recycling process by using  $N'$ ,  $N''$ ,  $N'''$ ,  $N''''$ -Tetramethyloxamidine failed.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entleihung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unter angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Th. Kruck und Herrn Prof. Dr. G. Meyer betreut worden.

Teilpublikationen: Keine

## Lebenslauf

<b>Persönliche Daten</b>	Name, Vorname:	Rommerskirchen, Michael-Dieter
	Geburtsdatum:	4. Juli 1969
	Geburtsort:	Amersfoort (Niederlande)
	Staatsangehörigkeit:	Deutsch
	Familienstand:	Ledig
	Eltern:	Margritta-Yvonne Rommerskirchen geb. Schriek Franz-Dieter Rommerskirchen
<b>Ausbildung</b>	1975-1978	Kath. Grundschule Titz
	1978-1988	Städt. Gymnasium Zitadelle Jülich
		Abitur: 14. Juni 1988
<b>Wehrdienst</b>	Juli 1988 - Oktober 1989	Grundwehrdienst
<b>Berufsausbildung</b>	Oktober 1989	Beginn des Chemiestudiums, Universität zu Köln
	Mai 1993	Diplom-Chemiker Vorprüfung
	Juni 1996	Diplom-Chemiker Hauptprüfung
	Juni 1996 - Februar 1997	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Elgeti Bayer AG, Leverkusen
	Mai 1997 - Juni 2001	Dissertation bei Herrn Prof. Dr. Th. Kruck Universität zu Köln